学习有机化学必读的参考书

有机化学现代电子理论

（通俗解说）

王玉珠 编著

辽宁教育出版社





有机化学
现代电子理论

（通俗解说）

王玉珠　编著

辽宁教育出版社
一九八六年·沈阳

有机化学现代电子理论

（通俗解说）

王王珠　编著

辽宁教育出版社出版　辽宁省新华书店发行

（沈阳市南京街6段1里2号）　沈阳市东风印刷厂印刷

字数：309,000　开本：787×1092 1/32 印张：14 1/3

印数：1 5,000

1986年7月第1版　1986年9月第1次印刷

责任编辑：王一心　责任校对：周广东

封面设计：安　迪　插　图：邵佐唐

统一书号：7371·264（委托出版）定价：2.60元

前　　言

当学生们在学习有机化学时，首先碰到的难题就是电子理论问题，各类原子轨道的种种奇形怪状，原子轨道莫明其妙的杂化，各种各样神奇的共轭效应，一些环状共轭分子显示芳香性的根源和令人费解的芳香取代规律等等，使学生们学起来犹如无源之水，无本之木，只知其当然，不知其所以然。这样，他们就感到有机化学中的电子理论玄妙莫测，看不见，摸不着，非常难学。因此，他们非常渴望能看到介绍有机化学电子理论的通俗易懂的教学参考书，而这样的参考书目前在国内是很缺乏的。

近十几年来，由于量子化学和计算机技术的突飞猛进的发展，使分子轨道理论在有机化学中的应用越来越广，它已成为有机化学电子理论的主要内容和该理论走向现代化的重要标志，而在老的有机化学教科书和参考书中对分子轨道理论却很少介绍，这显然跟不上形势发展的需要。所以，人们迫切需要能把现代化学键理论的新成就包括进来的有机化学电子理论方面的参考书，而这类参考书目前在国内也是很缺乏的。

由于上述原因，笔者决定编写这本参考书。本书是在沈阳药学院1978届研究生教材的基础上改写而成的，书中着重介绍分子轨道理论在有机化学中的应用，同时对原子轨道理论、价键理论、共振论、现代芳香性理论、电荷转移络合物理论、同系线性规律、配位场理论和弱键理论等也做了适当介绍，并运用量子化学的观点剖析和阐明了有机化学经典电子理论的基本原理，既保存了经典电子理论的传统概念，又把它们提高到现代化学键理论的新高度。

本书是按照教学参考书的笔法写成的。为确保其通俗性，冗长的数学计算都已避免，群论、场论和矩阵等较高深的数学方法均未涉及，对于较难理解的深邃的量子力学和量子化学的概念和原理，则运用生活中的事例和形象的比喻来加以阐明，力求做到形象生动、深入浅出，以便使那些数理基础薄弱的读者也能基本上看懂。因各文献中外国人名的汉译很不统一，故本书中的外国人名一律采用原文，在书末附有外国人名汉译对照表，供读者参考。

本书可作为综合大学和师范院校化学系各专业、化工院校化工系各专业、医药院校药学系和制药系各专业的高年级大学生和研究生深入学习有机化学时的参考书，亦可供从事化学各学科教学和科研工作的中青年教师阅读和参考。本书的部分早期手稿曾蒙吉林大学校长唐敖庆教授和化学系张惠祥副教授审阅；在全书写作过程中又蒙沈阳药学院顾学裘教授、朱廷儒教授、洪盈教授、沈建民副教授、武振卿副教授和沈阳市药检所杨秋芳同志的热情关怀和大力支持；全书脱稿后又幸蒙美国著名理论化学家潘毓刚教授、新疆大学刘育亭副教授、兰州大学张自义副教授、沈阳化工学院杨成祥副教授和辽宁人民出版社宋加林同志审阅并提出宝贵意见，在此一并致谢。

本书曾于1980年7月打印成册，在本院研究生和部分大学生的高等有机化学教学中试用。根据有关学者、专家和使用本书的研究生、大学生所提出的意见，作者于1985年春对本书再一次进行了修改和补充。尽管如此，但由于作者水平有限，本书中的错误和不当之处在所难免，诚望国内学者、专家和广大读者在使用中提出宝贵意见，以便不断改进，逐步完善。

王 玉 珠

1985年5月14日于沈阳

目　　录

第 一 章

电子的微观特性

诸位读者：当您开始学习有机化学时，首先碰到的难题就是电子理论问题，例如 s—轨道是球形的，p—轨道是无柄亚铃形的，d—轨道是花瓣形的等等。这些令人费解的奇形怪状的原子轨道相互之间又可以发生莫明其妙的杂化，形成更为奇特的葫芦形杂化轨道。真是微观世界无奇不有。为了详细了解电子的运动规律，让我们还是首先认识一下电子本身——从电子的奇妙的微观特性谈起吧。

一、电子的量子性

众所周知，描述宏观世界的物理量的变化是连续的，而描述微观世界的物理量的变化却是量子化的。那么什么叫量子化呢？让我们首先来研究一个生活中的例子。当我们到粮站去买大米时，无论我们买几十公斤、十几公斤、几公斤，服务员都可以毫无困难地相当准确地称量给我们。在称量中多一个米粒或少一个米粒是微不足道的，是不会影响称量的准确性的。由此可见，大米的取量是可以任意变化的，想称多少公斤就称多少公斤。在这个意义上，我们可以说大米重量的变化是连续的。然而当某个挑皮的顾客要求服务员用分析

天秤十分准确地称取五十毫克大米时，服务员就会遇到很大的困难，当取量接近五十毫克时，加上一个米粒，重量就会超过五十毫克，不加这个米粒吧，重量就显得不足．这时，每一个大米粒都是举足轻重而事关大局的。由此可见，大米的取量又是不能任意改变的，想称几十毫克就称几十毫克是不行的．因为在这时大米重量的变化已经再也不是连续的，而是间断的跳跃式的了．在这个意义上，我们就可以说：大米重量的变化是“量子化”的，大米重量跳跃式地增加或减少的最小差量就是一个大米粒的重量，于是，每个大米粒的重量就是大米重量变化的最小单元，也就是大米重量的“量子”．总之，当大米的取量由几十公斤缩小到几十毫克时，其重量的变化就由连续化变为“量子化”．同样道理，当许多物理量由宏观世界缩小到微观世界时，其变化也要由连续化变为量子化．物理量变化的量子化是微观世界的普遍现象，因此，研究微观世界的力学称为量子力学，应用量子力学的基本原理来研究化学键的本质并计算原子和分子结构的科学称为量子化学等等。

描述电子运动的物理量也都是量子化的．例如描述原子中电子运动的能量、角动量、角动量在磁场方向上的分量和自旋角动量等物理量都是量子化的．因此与其相对应的电子运动状态的变化也都是量子化的．为了描述电子的这些运动状态，量子力学中是用一些数来区分它们的，这些数就称为量子数（详见第二章）。

二、电子的统计性

Heisenberg 在 1927年指出：在一维空间，位置和动量测不准值的乘积近似地为h/2π。在三维空间，则近似地为：

$$\triangle x \cdot \triangle P_x \approx \frac{h}{2\pi}$$

$$\triangle y \cdot \triangle P_y \approx \frac{h}{2\pi}$$

$$\triangle z \cdot \triangle P_z \approx \frac{h}{2\pi}$$

式中 π 是圆周率，h是Planck常数，其值为6.626×10^{-27}尔格·秒，h/2π也常用ħ来代表。上式表明：电子和其它微观粒子的位置和动量都不能同时准确地测定。假如我们准确地确定了电子的位置，我们就不能准确地知道它的动量；反之，倘若我们准确地确定了电子的动量，我们就不能准确地知道它的位置。这就是著名的Heisenberg测不准原理。

由上述测不准原理可知，我们在研究飞快运动着的电子时，难以同时知道某一时刻它在原子内的准确位置和动量，只能对它常出现的地方做出统计性的概括的了解。“不同质的矛盾，只有用不同质的方法才能解决”，电子的运动，只有用它在原子核周围各处出现的几率来表示才比较确切，才能很好地抓住电子运动的统计规律。那么，几率和统计规律是怎么回事呢？

假如我们向上抛出一枚钱币，当它落地时，是正面朝上还是背面朝上，结果是不可预言的，因为这纯属偶然的机会

问题。然而，结果也不是完全不确定的。我们知道，它必是仅仅两种可能性之一。而且，比这还要更重要的是，在大量偶然事件中常常孕育着必然的结果和规律性。如果我们向上抛出一万枚钱币，我们可以有把握地预言，大约有半数钱币落下来是正面朝上的。由此，我们可以说：在上抛的钱币落地时，正面朝上的几率（即可能性）为50%，这就是上抛钱币落地的统计规律。同样道理，当一名战士对着靶子射击一次时，子弹打在靶的什么位置上是没有任何规律性的，然而如果他对着靶子射击几百次乃至上千次，靶上就会出现弹痕的规律性分布：靶心附近的弹痕最密集，而离靶心越远的地方弹痕就越稀疏。这就是射击打靶的统计规律。

那么，电子运动的统计规律是什么呢？这就是电子运动的波动性。

三、电子的二象性

微观粒子运动的波动性是从研究光的本性引出的。关于光的本性的学说，很早就有两种观点，Newton 于1680年提出了光的微粒学说，他认为物体发光是因为它射出光粒子流；后来，Huygens 于 1690 年提出了光的波动学说，他认为物体之所以发光，是因为它在振动并在其周围的“以太”中形成波。这两种学说相持了一百多年以后，人们发现了光的干涉、衍射和偏振等类波现象，使光的波动说取得很大胜利。但是，在人们发现了光电效应并用微粒说圆满地做出解释之后，微粒说又重新复活。经过二百多年的努力，在二十世纪初才得出结论，认为光既具有波动性又具有微粒性，而

且体现波动性的波长λ和体现微粒性的动量P之间存在下列关系：

$$P = \frac{h}{\lambda}$$

式中的Planck常数h是表示微观世界能量与波长（或频率）之间联系的普遍常数，其值已如上述。

在光的二象性的启发下，1924年法国物理学家De Broglie提出了静止质量不等于零的实物粒子也有波动性的假设，他说："二象性并不是特殊的一个光学现象，而是在微观世界中具有普遍意义的。"他指出："整个世纪来，在光学上，比起波动的研究方法来，是否过于忽略了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是不是我们把关于'粒子'的图象想得太多，而过分地忽略了波的图象。"并认为表示实物粒子的微粒性的能量E和动量P与表示其波动性的频率ν和波长λ之间的关系如同光一样为：

$$E = h\nu \quad P = \frac{h}{\lambda} \text{ 或 } \lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv}$$

这就是著名的De Broglie关系式。由上式求得的波长λ称为质量为m速度为v的微粒的De Broglie波长。这种波就称为De Broglie波或物质波。De Broglie的这个预言，从经典物理学的观点来看是很难理解的。但到1927年这个预言就被Davisson和Germer的电子衍射实验所证实了。

图1—1表示电子射线从发生器A以一定速度射出，穿过细晶体粉末B或者穿过薄金属片（它是小晶体的集合）而投射在屏C上，发现象光的衍射一样，在屏上也得到一系列明暗交替的环纹，这就很好地说明了电子运动也具有波动性。

同时，研究还表明衍射环纹的分布规律取决于电子运动的速度，就象光的衍射环纹的分布取决于波长一样。具有某一速度的电子的衍射行为与具有某一波长的光波的衍射行为相一致。于是，这个波长的波就可以用来描写电子的衍射行为。其实，这个波长就是电子的De Broglie波长。用来描写电子衍射行为的波也就是电子的 De Broglie 波。

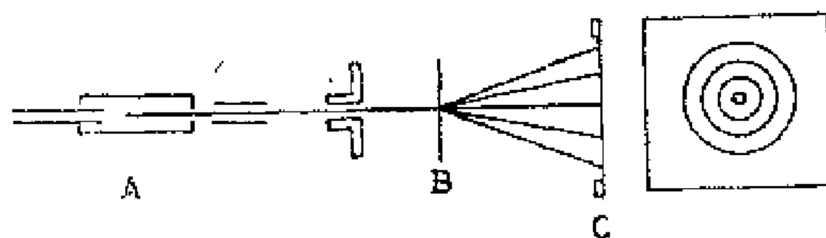


图1－1　电子衍射实验示意图

那么，究竟应当怎样理解波和它所描写的粒子之间的关系呢？也就是说，对电子等微观粒子的二象性应当做何理解呢？

对这个问题曾经有过各种不同的看法。例如，有人认为波是由它所描写的粒子所组成的，这种看法是不正确的。我们知道，衍射是由波的干涉而产生的，如果波真是由它所描写的粒子组成的，则粒子流的衍射现象应当是由于组成波的这些粒子相互作用而形成的；但事实证明：在粒子流衍射实验中，照相片上所显示出来的衍射图样和入射粒子流的强度无关，也就是说和单位体积中粒子的数目无关。如果减小入射粒子流的强度，同时延长实验的时间，使投射到照相片上粒子的数目保持不变，那么这样得出的衍射图样将完全相同。即使把粒子流的强度减小到使得粒子一个一个地被衍射，只要经过足够长的时间，所得出的衍射图样也还是一

样。这说明每一个粒子被衍射的现象和其它的粒子无关，衍射图样不是由粒子之间的相互作用而形成的。

也有人认为粒子是由波所组成的，这种看法也不能成立。我们知道，平面波是描写自由粒子的，而平面波的特点是充满于整个空间中，这是因为平面波的振幅与空间位置无关。如果粒子由波组成，则自由粒子将充满整个空间，这显然是没有意义的。除了以上这些看法外，还有其它一些企图解释波函数的尝试，但都因与实验事实不符而被否定。

描写微观粒子运动规律的波的数学符号 ψ 常被称为波函数。对于波函数 ψ 的正确解释是由Born于1926年6月首先提出的。为了说明 Born 的解释，我们还是来考察上述电子衍射的实验吧。用照相片记录由晶体上反射出来的电子，如果入射电子流的强度很大，即单位时间内有许多电子被晶体反射，则照相片上很快就出现了衍射图样。如果入射电子流强度很小，电子一个一个地从晶体表面上反射，这时照相片上就出现了一个一个的点子，显示出电子的微粒性。这些点子在照相片上的位置并不都是重合在一起的，开始时，它们毫无规则地散布着，随着时间的延长，点子数目逐渐增多，它们在照相片上的分布就形成了衍射图样，显示出电子的波动性。由此可见，通过实验所揭示的电子波动性质是许许多多电子在同一个实验中的统计结果，或者是一个电子在许许多多次相同实验中的统计结果。波函数正是为描写粒子的这种行为而引进的。也就是在这样的基础上，Born 提出了对波函数意义的统计解释，即：波函数在空间中某一点的强度（振幅绝对值的平方），和在这一点找到粒子的几率成正比。按照这种解释，描写粒子的波可以认为是粒子分布的几

率波〔1〕。

现在我们根据对描写粒子的波的这种统计解释再来看看衍射实验。当粒子投射到晶体上时，描写粒子的波在这里发生衍射，在照相片上的衍射图样中有许多衍射极大，也有许多衍射极小。在衍射极大的地方，由于各波在这里互相加强，因而总波的强度大，每一个粒子投射到这里的几率也大，故投射到这里的粒子就多；在衍射极小的地方，由于各波在这里互相削弱或抵销，总波的强度很小或等于零，所以粒子投射到这里的几率也很小或等于零，因而投射到这里的粒子就很少或者没有。

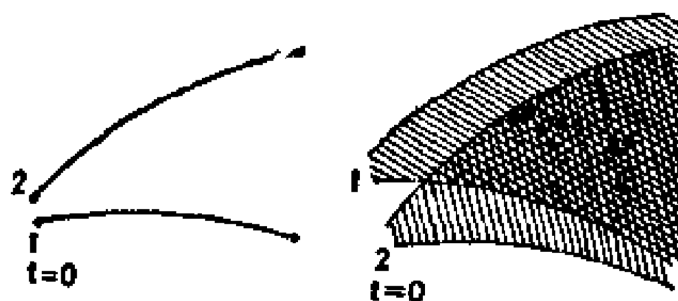
每个电子都具有固定的静止质量、电荷和一定的自旋角动量，当它和其它粒子碰撞时，质量和电荷都不会七零八落地四处飞溅，说明它是一个整体。当它和外界进行能量交换时，其收支账目总是清清楚楚，笔笔有宗，犹如是一个独立核算单位。由此可见，电子的一切个别行为都显示出电子本身是粒子而不是波。然而电子的一切大量行为的统计结果却说明电子运动具有十足的波动性。运动是物质存在的形式。电子本身和运动是不可分割的，因而电子的微粒性和波动性也是不可分割的。在微粒性中孕育着波动性，而在波动性中又渗透着微粒性，这就是电子二象性的本质。

四、电子的等同性

凡是质量、电荷、自旋等固有性质都完全相同的微观粒子均称为全同粒子。例如所有的自旋方向相同的电子都是全同粒子。

全同粒子的特点是在同样的条件下（例如同样的外场等），它们的行为是完全相同的。因而可以用一个全同粒子去代换另一个全同粒子而不引起物理状态的改变。

在经典力学中，尽管两个粒子的固有性质完全相同，我们仍然可以区分这两个粒子。因为它们在运动过程中都有自己确定的轨迹，在任一时刻都有确定的位置和速度。这样，我们就可以判断哪个是第一个粒子，哪个是第二个粒子，如图 1—2 (a) 所示。



(a) 经典粒子的可区分性　(b) 全同粒子的不可区分性

图1—2　经典粒子和全同粒子的区别

在量子力学中，情况就完全不是这样。设 t=0 时两个粒子的位置可以用两个波包来表示，由于波包随时间的增加而扩散，因此，经过一段时间以后，两个波包便全交叉在一起，如图 1—2 (b) 所示。在这个交叉部分，我们便无法区分哪个是第一个粒子，哪个是第二个粒子。

假定有两个自旋相同的电子发生碰撞，彼此弹开，那么，碰撞后您肯定分不清哪个是哪个。您以为能让您的视线紧盯住这两个电子不放，从而它们骗不了您吧？可是，那是经典派的幼稚想法，那是宏观世界里的老脑筋。在量子统治

一切的微观世界里，我们是不能连续注视的。我们做得到的至多是维持断续的光子轰击。每一次碰撞，两个电子说不定怎么跳。由此可见，我们永远不能认准每个全同电子[2]。这就叫做电子的等同性或不可区分性，也可称为电子的非个体性或群体性。

五、电子的不灭性

1928年，英国剑桥大学的青年物理学教师Dirac从相对论角度出发，推导出描写电子运动规律的方程，通常称为Dirac 方程。由这个方程所推算出的理论结果同当时已知的电子性质非常符合。同时，还意外地发现：电子不仅有正能状态，而且还有负能状态；真空不仅充满了负能量电子，而且还充满了带正电的“反电子”。1932年，美国年青的物理学家 Anderson 在分析宇宙射线照片时，发现了一种新粒子留下的径迹。它的电荷为正，质量和电子质量相同，被取名为正电子。这正是 Dirac 理论所预言的那个带正电的“反电子”。事实上，在真空中布满了许许多多高低不同的负能能级，而且这些负能能级都已被具有负能量的电子——正电子对即所谓电子偶所占满了。由此可见，真空并不是一无所有的虚无，而是物质以负能状态存在的这样一种特殊形式。

当能量足够大的一对光子打在真空中处在负能能级上的电子——正电子对时，它们就从能量为负值的态提高到能量为正值的态。于是，一对电子偶就产生了。例如，宇宙射线中能量巨大的光子对不断嬗变，变成电子和正电子对，就是一个明显的证据。反之，当电子和正电子互相碰撞时，它们

就放出一对高能光子而跃迁到一个没被占据的负能能级中去，于是，这对电子偶就“湮没”在真空的“海洋”中了。由此看来，电子和正电子偶是一对孪生兄妹，然而，它们虽然同生，却不能同死，因为它们的寿命相差十分悬殊，如果电子是年过三百的寿星老人的话，那么，正电子只不过是短命夭亡的婴儿。这是因为在我们周围的世界中，电子的数量远远大于正电子的数量，故正电子刚一出世，很快就会与某一个年迈的电子相撞，于是它们就放出一对高能光子而进入到负能世界（真空）中去，因此，在微观世界中，正电子的寿命远远小于电子的寿命。综上所述，所谓电子的产生乃是电子由负能能级向正能能级跃迁的结果，所谓电子的湮灭乃是电子由正能能级向负能能级跃迁的表现形式。实际上，电子并没有凭空产生或凭空消灭，这可称为电子的不灭性。

到此为止，我们对电子的量子性、统计性、二象性和等同性等电子的微观特性已经基本了解，甚至对电子诞生和逝世的真相也已经大体上弄清楚了。这样一来，我们由宏观世界观到微观世界观的思想转变已经基本完成。于是，我们就可以来研究原子轨道了。

第 二 章

原 子 轨 道 理 论

在这一章里，我们将从奇妙的整数序列出发，自然引出 Schrödinger 波动方程，从而弄清原子轨道和电子云的来龙去脉，并对一些流行性的错误概念进行拨乱反正，正本清源。

一、奇妙的整数序列的启示[2]

在公元前五百多年，希腊哲学家 Pythagoras 发现音乐和数之间有一种奇妙的关系。假如您拨一根琴弦发出c̣音，一根一半长的类似的弦就发出高八度的c音。一根三分之一长度的弦发比它高的G音；四分之一长的弦发比它高的ċ音；五分之一长的弦发比它高的Ė音，依此类推。现今我们知道，原来那根琴弦是同时在发出所有不同的音。通常只有最低频率的音是响亮的，因而由它确定音调，称为基音。比基音频率高的音叫做谐音或泛音，谐音仅仅给基音加上特有的音色，或叫音品。谐音的频率并不是无规律的，而是最低频率的整数倍，即所谓倍频。因此，如果最低频率是每秒100次，谐音的频率就是每秒2×100次、3×100次、4×100次、5×100次等等（当然并不是所有这些可能的谐音都必须

在弦音中实际出现）。由此可见，一根振动的琴弦实际上在它内部包含着1、2、3、4、5、……等这种数的序列。

可是，一根琴弦并不是随心所欲按任何方式自由振动的。既然它的两端固定，那么它只能以这样的方式振动，即它的两端总是不动。这一条件十分重要，因为正是这个事实给振动加上限制，从而才引入上述整数序列。琴弦能够象图2—1（a）那样整个振动；或者象图2—1（b）那样分两部分振动；或者象图2—1（c）那样分三部分振动；或者分四部分、五部分、六部分、或其它任何整数个相等部分振动。但它不能象图2—1（d）那样分两个半部分振动，因为那时最多只有一端能保持固定。因此，两端必须保持固定这个条件，正是引入整数序列1、2、3、4、5、……的关键性条件；由这一条件引入整数序列的方式是再自然不过的了。象这样由两端固定的琴弦的振动所形成的波称为驻波。在驻波中，有一些质点始终保持不动，这样的点叫做节点。例如在图2—1（a）中无节点，在图2—1（b）中有一个节点，在图2—1

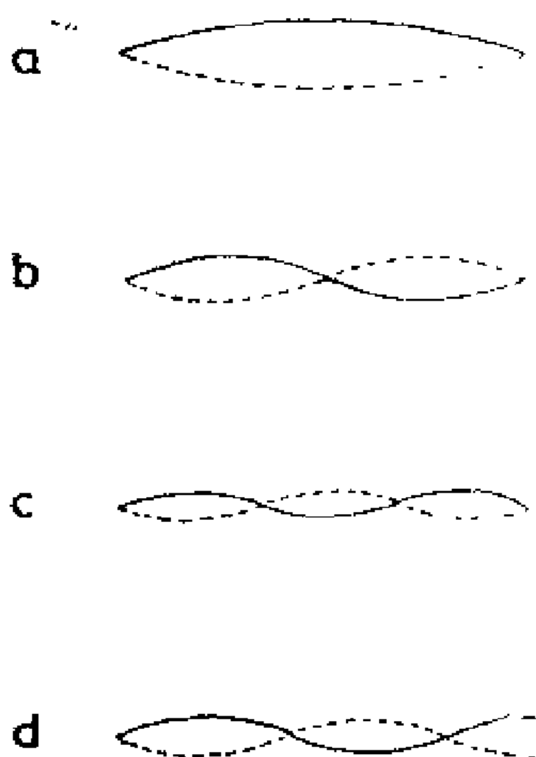
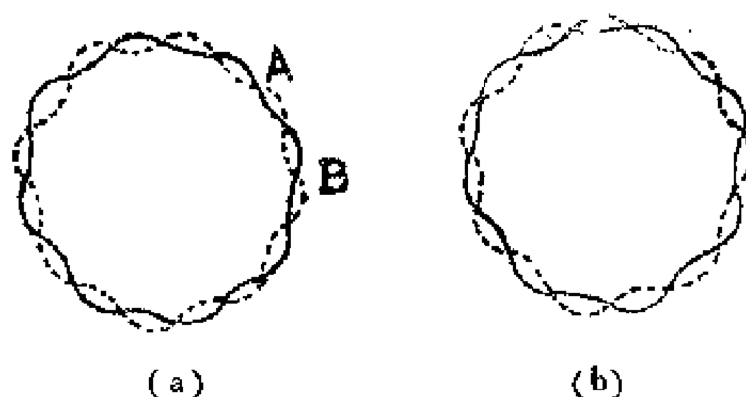


图2—1 琴弦的振动示意图

（c）中有二个节点等等。于是，琴弦上各个驻波的节点数

目分别为 0、1、2、3、4、……等等.

De Broglie 把一根钢丝琴弦改制成首尾相接的细钢环. 这种环一被敲打，它就象乐器一样振动. 我们不能说它这样振动是因为它的两端固定. 但是，它既然是圆的，它的振动同样肯定是有限制的，而且差不多属于同样方式，因为它仿佛是有两个端头连在一起. 它能够整个振动，或者分两部分振动，或者分四部分、六部分振动，但不能分两个半部分振动。 它能象图 2—2 (a) 那样振动；但它不能象图 2—2 (b) 那样振动； 因为在后一种情况下波绕环一圈后自己接不上头。由于一个波长是图 2—2 (a) 中A到B的距离，这环必定总是包含整数个波长。例如环的周长必须是波长的1倍、2倍、3倍、4倍、5倍等。请看，这又是一个整数序列.



(a)　　(b)

图2—2　细钢环振动示意图

这和 Bohr 为有轨电车而铺设轨道的情景何其相似：固定长度的钢轨不可以切断，却必须恰恰凑合成封闭的环形轨道，这就是所谓 Bohr 轨道条件，即轨道的总长度必须是轨节长度的整数倍，也就是 1、2、3、4、5 ……倍. 如果我们现在计算一下 Bohr 原子轨道中伴随着一个电子的波的 De

Broglie 波长，便得出一个美妙的结果：波长原来正是适合轨道的那个特别轨节长度。这显然是在告诉人们，原子那里有波供人们使用。

在1925年年底，由于Einstein的赞词，De Broglie的尚未证实的见解受到当时在瑞士著名的苏黎世大学任教的奥地利物理学家Schrödinger的注意。他的指导思想是：存在一些简单的量子数（整数序列），它们隐藏在原子光谱的复杂现象当中；Bohr 直接从外部把这些量子数注入他的理论，这就是n、l、m 之类的东西。Schrödinger 但愿避免这样一招。他认为原子的一个完美的数学理论所应用的数学方法必须由本身内部按自然方式产生量子数(整数序列)。那么，Schrödinger 要从何处下手呢？很明显，须要建立一个波动方程，波动的全部历史都表示如此。人们早已知道，琴弦和风琴管的振动，以及定音鼓、皮膝和光波的振动，都符合类似形式的波动方程。人们也知道，一个波动方程只要附加上额外的数学条件，便会产生一些数列。而这些条件是自然条件。这些条件讲：弦的两端是固定的，定音鼓的鼓皮边缘是钉牢的，以及诸如此类合理的可具体想象的事情。这就是人们常说的边界条件。

Schrödinger 决心根据这种见解创造一种原子轨道理论。经过一番艰苦卓绝的努力，他终于在1926年2月向广大读者宣布：有一种著名的数学方法得出一串数，可以用作量子数（整数序列），并骤然写出一个著名的波动方程，现通称Schrödinger 方程，并运用此方程成功地解决了氢原子的结构问题。这不是一个适用于琴弦的波动方程，也不是一个适用于鼓皮的波动方程，而是一个适用于在原子核电场所控

的制空间中充满的"原质"的波动方程。这种"原质"用希腊字母 ψ 表示。Schrödinger的ψ"原质"爱怎样振动尽可以怎样振动，只有一个附带条件，即它被缚牢在原子核电场所能达到的空间的最终边界上。正是这一点要把量子数（整数序列）引进来。这里，Schrödinger 所说的"原质"实际上就是电子的运动状态，即所谓电子波。

二、Schrödinger方程及其物理意义

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \cdots\cdots\cdots (2\cdot1)$$

或写为：$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2\cdot2)$

式中 $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$

∇^2称为Laplace算符，读作 del 平方。所谓算符乃是用一种符号来代表进行某种运算的指令。例如$\sqrt{\ }$就是开平方的算符。Laplace算符∇^2代表波函数ψ分别对 x、y、z 求二次偏导数之后再加起来的运算指令。

将（2·2）式重排，并用$-\frac{8\pi^2 m}{h^2}$除之，得：

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V\right)\psi=E\psi \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2\cdot3)$$

或写为：$H\psi=E\psi$ $\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$ (2·4)

式中 $H=-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V$

H 称为Hamilton算符，因 H 作用于波函数 ψ 等于能量E与ψ

之乘积，故H又称为能量算符．在上列各式中，波函数ψ与时间t无关，称为定态波函数，(2·1)、(2·2)、(2·3)、(2·4)各式均为定态Schrödinger方程。

对Schrödinger方程的物理意义可以作如下的理解：对于一个质量为m，在势能等于V的势场中运动的粒子来说，有一个与这粒子运动的稳定状态相联系的波函数ψ，这个波函数ψ服从上述Schrödinger方程。这个方程的每一个解ψ，表示粒于运动的某一个稳定状态，与这个解相对应的常数E就是粒于在这个稳定状态的能量。所谓稳定状态就是粒于几率不随时间改变的状态，如果讨论粒于几率随时间变化的状态，则要求用显含时间t的Schrödinger方程。本书就不拟介绍了。

Schrödinger方程中的ψ的平方表示该粒子(如电子等)在空间某点的波强度。但其强度是与该粒子在空间某点上出现的几率成正比的，故ψ的平方(ψ^2)即表示粒子在某点上出现的几率密度。$\psi^2 d\tau$表示粒子在$d\tau$ ($d\tau = dx\,dy\,dz$) 小体积内出现的几率。实际上，因为ψ常有$e^{\pm ix}$或$\cos x \pm i\sin x$等形式的答案 ($e^{\pm ix} = \cos x \pm i\sin x$)，其中 $i = \sqrt{-1}$，因而ψ^2的数值或将是虚数。但粒子的波强度无疑应该是实数值，故正确的应该是用$\psi \cdot \psi^*$或$|\psi|^2$来表示波强度或几率密度。ψ^*为ψ的共轭复数，例如$\psi = a + ib$，则$\psi^* = a - ib$；那么$\psi \cdot \psi^* = a^2 + b^2$。与实数值相反，$\psi^2 = (a+ib)^2 = a^2 + 2iab - b^2$却是虚数。所以在以后的讨论中用$\psi \cdot \psi^* d\tau$来表示粒子的几率。既然$\psi \cdot \psi^* d\tau$表示粒子在$d\tau$空间内出现的几率，那么在全部空间中(即$\infty \leftarrow x$、$y$、$z \rightarrow -\infty$) 的几率总和应等于1，即$\int \psi \cdot \psi^* d\tau = 1$，这是物质波方程式的当然条件，称为归一化

条件。

在应用 Schrödinger 方程来研究微观粒子的运动状态时，要根据问题的具体情况写出粒子的势能函数V，然后将V值代入 Schrödinger 方程并求解之，就可以得到波函数ψ的答案。但为了使求出的ψ的答案是合理的，还必须要求ψ满足以下几个条件，这称为波函数的标准化条件[3]。

1. 在空间所研究的区域内，ψ以及ψ对x、y、z的一阶偏导数应该是x、y、z的连续函数。否则，ψ对x、y、z的二阶偏导数就不存在，这样 Schrödinger 方程就失去意义，因为Schrödinger方程是二阶线性偏微分方程。

2. ψ必须是单值的，因为$|\psi|^2$是几率密度，微观粒子在空间某点出现的几率不可能既是这个数值，又是那个数值，而应该是在指定x、y、z时ψ（x、y、z）有单一的数值，否则$|\psi|^2$就没有意义。

3. ψ必须是平方可积的、收敛的，波函数归一化条件要求波函数在整个空间内是可积的，即要求$\int|\psi|^2 d\tau$等于有限值。如果是发散的话，则归一化常数将是零，这显然是没有意义的。

由此可见，波函数ψ必须是连续、单值、有限的函数。通过求解 Schrödinger 本征方程$H\psi=E\psi$而获得的连续、单值、有限的合理答案ψ称为本征函数。要获得这样的答案，方程式中的E只在某一些特殊的数值方属可能，这些特殊合适的能值，我们常称它们为本征值。

三、氢原子Schrödinger方程的分解

在氢原子中，电子（质量为m）绕原子核旋转，电子的位能$V=-e^2/r$代入方程式（2·2）中，即得

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r_i}\right)\psi=0 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2\cdot5)$$

计算表明：要解此方程，并得到连续、单值、有限的合理答案ψ，只有当能量E为如下一组数值时才有可能，即

$$E=-\frac{2\pi^2e^4m}{n^2h^2}$$

式中的π为圆周率，e 为电子电荷，m 为电子质量，h 为Planck常数，n称为主量子数，它决定在氢原子轨道中运动的电子能量的高低，故又称为能量量子数。n 的数值必须是1、2、3、4、5……等正整数。n的数值越大，电子的能量越高，它与原子核的距离也越远。人们有时还用光谱学上的符号K、L、M、N、……等依次代替 1、2、3、4 ……等。同时还常常习惯地把主量子数为几的电子称为第几层的电子。

在(2·5)式中，r 为电子与原子核之间的距离，并且

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

由此可见，x、y、z 这三个变量是分离不开的，故用直角坐标系通过变量分离法来分解氢原子的Schrödinger 方程是行不通的。幸好 r 是球极坐标的一个变量，我们不妨用球极坐标试一试。为此，我们必须进行坐标变换，如图 2—3 所示。

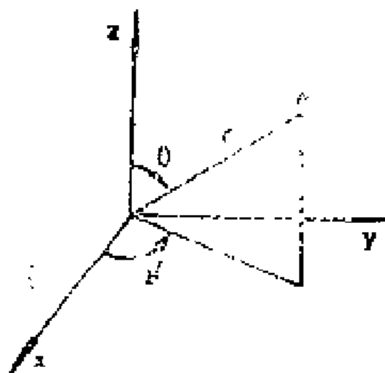


图2—3　直角坐标与球极坐标之间的变换

由图 2—3 可以看出：

$x = r\sin\theta\cos\phi$

$y = r\sin\theta\sin\phi$

$z = r\cos\theta$

$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$

故(2·5) 式的极坐标的形式有如下式：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\psi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0 \cdots\cdots (2\cdot6)$$

假定$\psi(r\cdot\theta\cdot\phi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$，即$\psi$为三个独立函数之积。将上式代入极坐标Schrodinger 方程(2·6) 式，并用$\frac{R\Theta\Phi}{r^2\sin^2\theta}$去除各项，得：

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} + \frac{8\pi^2 m r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = 0 \cdots\cdots (2\cdot7)$$

(2·7) 式经重排并将偏微分改写为全微分：

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \frac{8\pi^2 m r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \cdots\cdots (2\text{-}8)$$

(2.8) 式左边各项只决定于θ和r，右边一项只决定于ϕ，

而与r、θ无关。要使左边恒等于右边，只有左右两边都等于常数方属可能。此常数用 m^2 表示时，则分别得到下列二个方程式：

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=m^2 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2\cdot 9)$$

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

$$+\frac{8\pi^2 mr^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)=m^2 \cdots\cdots\cdots\cdots (2\cdot 10)$$

（2·9）和（2·10）式中的m称为磁量子数，它决定在氢原子轨道中运动的电子角动量在磁场方向上的分量的大小，故得此名。m还可表示原子轨道在空间伸展的方向。如果以原子核作为直角坐标系的原点，原子轨道有的没有方向性，在所有的方向上都同样伸展，有的沿x轴伸展，有的沿y轴伸展，有的沿z轴伸展，还有的在两轴之间伸展等。m的数值必须为0、±1、±2、±3……±l。这里，l 的意义我们马上就会谈到。（2·10）式用$\sin^2\theta$除之，移项后则得：

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)$$

$$=\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2\cdot 11)$$

（2·11）式左边只决定于r，右边只决定于θ，若二边相等，则二边必须均等于常数；今用$l(l+1)$来表示此常数，因而又得到一个方程式：

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)=l(l+1)\cdots\cdots (2\cdot 12)$$

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2mr^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)=l(l+1)\cdots\cdots(2\cdot13)$$

(2·12) 和 (2·13) 式中的 l 称为副量子数，它决定在氢原子轨道中运动的电子角动量的大小，故又称为角动量量子数或角量子数。因为 l 可以确定原子轨道的形状，所以有时还被称为轨道量子数。l 的数值必须为0、1、2、3……(n—1)，每一个 l 值都代表原子轨道的一种特定的形状。在化学书中，常常用 s、p、d、f ……等字母依次代替 l=0、1、2、3……等。有时把不同 l 值的电子称为不同亚层的电子。

分别求解方程 (2·9)、(2·12)、(2·13) 即可求得函数Φ、Θ和R，然后再将它们进行连乘即可得到波函数ψ。

即 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$

或 $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot Y(\theta,\phi)$

式中R(r)称为波函数ψ (r、θ、φ) 的径向分量；而Y (θ、φ) 则称为波函数ψ (r、θ、φ) 的角度分量。

到此为止，Schrödinger 关于在求解波动方程的过程中自然引出量子数 (n、l、m) 的理想已经实现。考虑到方程 (2·9)、(2·12)、(2·13) 的具体求解过程涉及到较高深的数学问题，故在此不做介绍。对这方面感兴趣的读者，可参看文献[1]、[4]、[5]。

四、氢原子 Schrödinger 方程的答案[6]

1. 角度函数Φ (φ) 的答案

表2—1　　Φ（φ）的答案

m	复数形式	实数形式
$m=0$	$\Phi_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	
$m=1$	$\Phi_1=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$	$\Phi_{1}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\phi$
$m=-1$	$\Phi_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\phi}$	$\Phi'_{1}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\phi$
$m=2$	$\Phi_2=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{2i\phi}$	$\Phi_{\|2\|}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos2\phi$
$m=-2$	$\Phi_{-2}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-2i\phi}$	$\Phi'_{\|2\|}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin2\phi$

2．角度函数Θ(θ)的答案

表2—2　　Θ（θ）的答案

l	m	Θ
$l=0$	$m=0$	$\Theta_{0,0}=\frac{\sqrt{2}}{2}$
$l=1$	$m=0$	$\Theta_{1,0}=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$
	$m=\pm1$	$\Theta_{1,\pm1}=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
$l=2$	$m=0$	$\Theta_{2,0}=\frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta-1)$
	$m=\pm1$	$\Theta_{2,\pm1}=\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	$m=\pm2$	$\Theta_{2,\pm2}=\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

3．径向函数R(r)的答案

表2—3　　　R (r) 的答案　　　$a_0=0.529\text{Å}$

$n=1$	$l=0$	1s	$R_{1,0}=2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{zr}{a_0}}$
$n=2$	$l=0$	2s	$R_{2,0}=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{zr}{a_0}\right)e^{-\frac{zr}{2a_0}}$
$n=2$	$l=1$	2p	$R_{2,1}=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{zr}{a_0}\right)e^{-\frac{zr}{2a_0}}$
$n=3$	$l=0$	3s	$R_{3,0}=\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(27-18\frac{zr}{a_0}+2\frac{z^2r^2}{a_0}\right)e^{-\frac{zr}{3a_0}}$
$n=3$	$l=1$	3p	$R_{3,1}=\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(6\frac{zr}{a_0}-\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-\frac{zr}{3a_0}}$
$n=3$	$l=2$	3d	$R_{3,2}=\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-\frac{zr}{3a_0}}$

4．完全的波函数ψ的答案

由式子$\psi_{n,l,m}=R_{n,l}\cdot\Theta_{l,m}\cdot\Phi_m$可以看出，只要将m量子数时的$\Phi_m$；$l$、m量子数时的$\Theta_{l,m}$，及n、$l$量子数时的$R_{n,l}$各函数相乘，即可得到n，$l$，m量子态的完全波函数ψ的答案。今将氢原子（z=1）的完全波函数$\psi_{n,l,m}$的一些合理答案列于表2—4中，以供参考。

表2—4　　　完全波函数ψ的答案

n	l	m	态	ψ 的 答 案
1	0	0	1s	$\psi_{100}=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	0	2s	$\psi_{200}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}(2-\frac{r}{a_0})e^{-\frac{r}{2a_0}}$
2	1	0	2p	$\psi_{210}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta$
2	1	±1	2p	$\psi_{211}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta\ \cos\phi$ $\psi_{211}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\sin\theta\ \sin\phi$
3	0	0	3s	$\psi_{300}=\frac{1}{8\sqrt{3\pi a_0^3}}(27-18\frac{r}{a_0}+2\frac{r^2}{a_0^2})e^{-\frac{r}{3a_0}}$
3	1	0	3p	$\psi_{311}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}}(6-\frac{r}{a_0})\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{3a_0}}\cos\theta$
3	1	±1	3p	$\psi_{311}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}}(6-\frac{r}{a_0})\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{3a_0}}\sin\theta\ \cos\phi$ $\psi_{311}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}}(6-\frac{r}{a_0})\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{3a_0}}\sin\theta\ \sin\phi$
3	2	0	3d	$\psi_{320}=\frac{1}{81\sqrt{6\pi a_0^3}}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-\frac{r}{3a_0}}(3\cos^2\theta-1)$
3	2	±1	3d	$\psi_{321}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-\frac{r}{3a_0}}\sin\theta\ \cos\theta\ \cos\phi$ $\psi_{321}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-\frac{r}{3a_0}}\sin\theta\ \cos\theta\ \sin\phi$
3	2	±2	3d	$\psi_{322}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi a_0^3}}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-\frac{r}{3a_0}}\sin^2\theta\ \cos2\phi$ $\psi_{322}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi a_0^3}}\frac{r^2}{a_0^2}e^{-\frac{r}{3a_0}}\sin^2\theta\ \sin2\phi$

5. 态的迭加原理

如果ψ是Schrödinger方程的解，则$c\psi$也是该方程的解，其中c是任意常数。这是因为知道了描写微观体系（如在晶体上反射后的电子）的波函数后，由波函数振幅绝对值的平方就可以得出粒子在空间任意一点出现的几率。以后我们将看到，由此可以得出关于体系的各种力学性质，所以我们说波函数描写体系的量子状态。由于粒子必定要在空间中的某一点出现，例如在衍射实验中，电子总是要打到照相片上，所以粒子在空间各点出现的几率总和等于1，因而粒子在空间各点出现的几率只决定于波函数在空间各点强度的比例，而不决定于强度的绝对大小。如果把波函数在空间各点的振幅同时加大一倍，并不影响粒子在空间各点出现的几率，换句话说，将波函数乘上一个任意常数c后，所描写的粒子的状态并不改变。波函数的这种性质是物理学中其它波动过程（如水波、声波等）所没有的。对于后面的这些波，振幅的大小也决定体系的状态，如果把各处振幅同时增大二倍，那么水波和声波的强度到处都增大四倍，这就完全是另外一个状态了。

如果ψ_1、ψ_2都是Schrödinger方程的解，则$(\psi_1+\psi_2)$也是该方程的解。把上述二条原理结合起来即可推出：$(c_1\psi_1+c_2\psi_2)$也是该方程的解。这是因为Schrödinger方程是波函数ψ的线性偏微分方程的缘故。我们还可以推而广之，如果波函数ψ_1、ψ_2、ψ_3……ψ_n描写微观体系的几个可能的状态，则由这些波函数的线性迭加所得出的波函数

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+c_3\psi_3+\cdots\cdots+c_n\psi_n=\sum_{i=1}^{n}c_i\psi_i$$

所描写的状态也是这个体系的一个可能的状态．这就是量子力学中著名的态迭加原理。

实际上，解任意Schrödinger 方程得出的波函数，不是实函数，就是成对出现的简并函数，且互为复共轭(即共轭复函数对），其中之一有因子 $e^{im\phi}$，另一个则有因子 $e^{-im\phi}$．由上述态的迭加原理可知，若Schrödinger方程的解是简并的，则简并函数的任意线性组合，仍是属于同一本征值的一个解。因此可将形如：

$$f_1(r)f_2(\theta)e^{\pm im\phi}$$

的简并函数对，代之以组合

$$f_1(r)f_2(\theta)e^{im\phi}+f_1(r)f_2(\theta)e^{-im\phi}$$
$$=2f_1(r)f_2(\theta)\cos m\phi$$
$$f_1(r)f_2(\theta)e^{im\phi}-f_1(r)f_2(\theta)e^{-im\phi}$$
$$=2if_1(r)f_2(\theta)\sin m\phi$$

其中的第一个函数是实的，第二个函数是纯虚的．由于对波函数乘以任意代数数并不会产生实质性的影响，故可对第二个函数乘以 i，从而得到一个等价的实波函数．如此，原来的一对复波函数，就可用一对等价的实波函数来代替．在表 2 — 4 中本应出现的 2p(±1)、3p(±1)、3d(±1)、3d(±2)等复波函数对，都已经按照上述办法改造成为等价的实波函数对了．

如今大多数化学教科书中都有氢原子波函数的图；波函数又称轨道，是因袭了氢原子 Bohr 模型的轨道之意。那些图示轨道相应于上述的实波函数。它们同“正确”波函数只有一点差别，即实波函数只是原子能量算符H和角动量平方算符 M^2 的本征函数，而不是角动量某分量算符 M_z 的本征

函数。于是 2p 轨道组 ($n=2$、$l=1$、$m+1$、0、-1) 的"正确"形式是:

$$2p(+1)=f(r)\sin\theta e^{i\phi}$$
$$2p(o)=f(r)\cos\theta$$
$$2p(-1)=f(r)\sin\theta e^{-i\phi}$$

式中 $f(r)=\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\ \dfrac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}$

其中只有 $2p(o)$ 是实的，相当于绘在书中的 $2p_z$ 轨道。另外两个绘出的轨道 $2p_x$ 和 $2p_y$ 相应于 $2p(+1)$ 和 $2p(-1)$ 的组合，即

$$2p_x=-\frac{1}{2}[2p(+1)+2p(-1)]=f(r)\sin\theta\ \cos\phi$$

$$2p_y=-\frac{i}{2}[2p(+1)-2p(-1)]=f(r)\sin\theta\ \sin\phi$$

因此，$2p_z$ 轨道是氢原子的一个"正确"波函数，是 H、M^2 及 M_z 的本征函数；$2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道是 H 和 M^2 的，但不是 M_z 的本征函数。只要我们只是考虑仅与原子能量或角动量有关的性质，实轨道 $2p_x$ 与 $2p_y$ 同"正确"轨道 $2p(+1)$ 与 $2p(-1)$ 是完全等效的。然而，当考虑包含角动量某分量的测量时，就必须谨慎地只使用"正确"轨道[7]。

运用态的迭加原理不仅可以象上述那样把复波函数改造成为实波函数，而且还可以把无对称性的波函数改造成为有对称性的波函数。我们在原子轨道杂化理论中还将看到态迭加原理的应用（见第三章）。

五、原子轨道和电子云的图形表示法

这里介绍ψ和$|\psi|^2$的图形表示法，主要目的是为了理解这些图象，并运用它去讨论化学反应中化学键的生成、变化和分子的构型。在以后各章中，将会看到它们的重要作用。

怎样来表示ψ和$|\psi|^2$的图形呢？ψ是空间坐标 r、θ、φ的函数，要画出ψ与 r、θ、φ之间的关系，则须要用四维坐标，这当然是很困难的。常常为了不同的目的而从不同的角度来考察ψ的性质，从而就得到了不同的图形。这些图形从不同的角度反映了ψ或$|\psi|^2$的性质。$\psi(r、\theta、\phi)$可以分离为$R_{n,l}(r)$和$Y_{l,m}(\theta,\phi)$的乘积，前者称径向分布，后者称角度分布。同样，电子云（密度）$|\psi|^2$也可以分离为径向分布$R^2_{n,l}(r)$和角度分布$Y^2_{l,m}(\theta,\phi)$。

1．原子轨道和电子云（密度）的径向分布

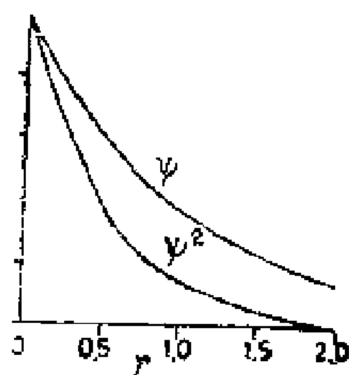


图2—4 ψ_{1s}和$|\psi_{1s}|^2$与r的关系曲线（在图中，ψ_{1s}简化为ψ，$|\psi_{1s}|^2$简化为ψ^2）

我们首先用图示方法来考察ψ_{1s}的性质，有以下几种不同的方法。

（1）用ψ_{1s}和$|\psi_{1s}|^2$随半径 r 的变化来表示，如图 2—4 所示。

（2）用$|\psi_{1s}|^2$表示，即用几率密度表示，我们可以用小黑点的疏密来表示$|\psi_{1s}|^2$即几率密度的径向分布，$|\psi_{1s}|^2$大的地方，小黑点的密度就大，$|\psi_{1s}|^2$小的地方，小黑点的密度就小，这种小黑点的分布通常叫做“电子云”，电子云是一种形象化的

比喻，决不是说电子可以（象Schrödinger 所想象的那样）被涂抹开而分散成云。实际上，电子云是电子在原子或分子中各处几率密度分布的粗略图象。氢原子1s电子云密度的通过球心的切面图如图2—5所示。

（3）用等密度面表示，连接几率密度相等的各点而形成的一系列同心球面叫做等密度面。各球面上所标记的数值代表各球面上几率密度的相对大小。这些同心球面的（通过球心的）切面如图2—6所示。

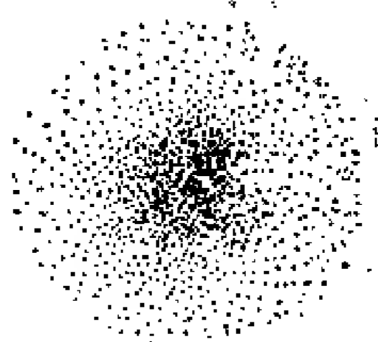


图2—5 1s电子云密度切面图

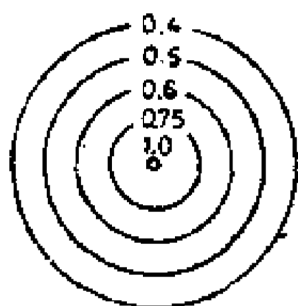


图2—6 1s电子云等密度面的切面图

由图2—4，图2—5和图2—6可以看出，在氢原子核附近，1s电子的几率密度 $|\psi_{1s}|^2$ 最大，其值随离开核的距离 r 的增大而按指数规律下降。在 $r=\infty$ 处，1s 电子的几率密度为零。

（4）用电子云的界面来表示。电子云的界面是一等密度面，发现电子在此界面以内的几率很大（如90%以上），而在此界面以外的几率却很小（在10%以下），通常认为在界面以外发现电子的几率可以忽略不计。例如以氢原子核为球心以 $r=1.7\text{Å}$ 为半径所形成的球面即为氢原子1s电子云的界面。在此界面以内发现电子的几率为95%，而在此界面以外发现电子的几率为5%。该界面的通过球心的切面如图2—7所示。

（5）用径向分布函数D表示。电子出现在半径为 r 厚

度为dr的球壳内的几率为

$$dp = 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2 dr$$

令函数 $D = 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2$

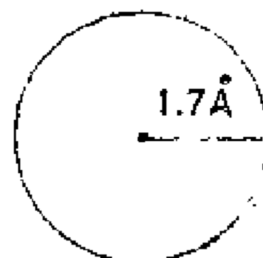


图2—7 氢原子1s电子云界面的切面图

式中D称为径向分布函数（这个定义只对s电子云才是严格正确的）。上式表明：在距离核为r的单位厚度的球壳内找到电子的几率是以半径为r的球壳的面积乘以几率密度而得到的。以D对r作图，如图2—8所示。

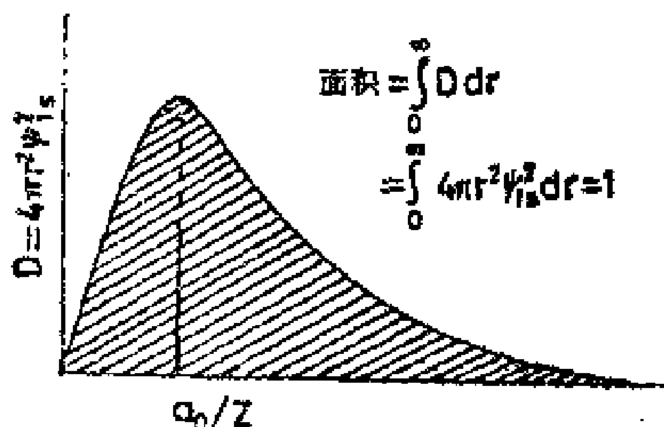


图2—8　氢原子1s电子云径向分布图

图2—8中曲线下r从0 ⟶∞的全部面积等于整个空间电子出现的几率，也就是1。即

$$面积 = \int_0^\infty Ddr = \int_0^\infty 4\pi r^2 |\psi_{1s}|^2 dr = 1$$

由图2—8可见，曲线有一个极大值，不难推导出此极大值所对应的r值。即

$$r = \frac{a_0}{Z}$$

式中a_0称为Bohr半径，其值为0.529Å。这就是说，当$r = a_0/z$时，径向分布函数的值最大。对于氢原子而言，$z=1$，即r等于Bohr半径（0.529Å）时，在球面上发现1s电子的几率最大。

有的教科书中说："电子云的密度在$r=0.53$Å附近为最大"，并在图中也把这一圈画得小黑点比较密，这就混淆了几率和几率密度这两个不同的概念。还有的教科书绘出了同样错误的图形。虽然作者申明小黑点密度表示径向分布函数的大小，但径向分布函数是不宜叫做电子云空间分布或电子云密度的。因为径向分布函数D只能反映电子云随r变化的规律，它只是r的一元函数，故只能用曲线表示。不能再讨论它随角度如何变化，因为它实质上代表的是同一r的球面上各个方向几率的总和。因此，用它去作电子云空间分布或电子云密度就是不恰当的了。

最近出版的一本教科书中说："1s电子出现的几率最大的地方是在原子核附近，随着1s电子与原子核之间的距离增加，其出现的几率迅速减小"。这又是一种错误概念。如果说前一种错误是把在r等于Bohr半径a_0的球面上氢原子1s电子出现的几率最大误认为1s电子的几率密度或电子云密度最大，那么，后一种错误则是把在氢原子核附近1s电子的几率密度或电子云密度最大误认为1s电子出现的几率最大。这两种错误都是由于混淆几率和几率密度这两种不同的概念所造成的。万望读者务必把这两个概念搞清楚，以免被一些流行性的错误概念搞乱自己的头脑。实际上，代表氢原子1s电子的几率的径向分布函数$D=4\pi r^2|\psi_{1s}|^2$，这就是说D的大小是由r^2和$|\psi_{1s}|^2$二者的乘积所决定的，在原子核附近，虽然

1s电子的几率密度或电子云密度很大，但由于r已变得很小很小，所以D值就很小。这就是说氢原子的1s电子在原子核附近虽然几率密度或电子云密度很大，但它在此处出现的几率却很小。只有在r等于a_0的球面上，$D=4\pi r^2|\psi_{1s}|^2$才有极大值，故1s电子只有在这里出现的几率才最大。

在氢原子的Schrödinger方程中，ψ_{2s}所描述的状态称为2s状态。2s状态的能级比1s状态的能级要高，所以2s状态是一个激发状态。ψ_{3s}所描述的状态称为3s状态，其能级比2s还高，也是激发状态。无论ψ_{2s}或ψ_{3s}均是r的函数，故几率密度分布仍然是球形对称的。当$r=\frac{2a_0}{z}$时，$\psi_{2s}=0$，即在$r=\frac{2a_0}{z}$的球面上，ψ_{2s}等于零，这样的曲面称为节面。不难看出，ψ_{2s}有一个节面，ψ_{3s}有两个节面。在节面两边波函数ψ的符号是相反的。

氢原子的ψ_{1s}、ψ_{2s}、ψ_{3s}、ψ_{2p}、ψ_{3p}、ψ_{4p}、ψ_{3d}、ψ_{4d}、ψ_{5d}、ψ_{4f}、ψ_{5f}、ψ_{6f}的径向分布如图2—9所示。

由图2—9可以看出：

（1）轨道的大小随n的增大而增大，因而能量也随之增高。

（2）仅s轨道在核上具有有限的几率密度，这就是说，s电子偶尔可以到原子核中去探险。当电子的自旋同核自旋耦合时（在磁共振谱中可以显示出来），这一点是重要的。

（3）在$r=0\sim\infty$之间，函数等于0的次数（即曲线节点数）等于$n-l-1$。

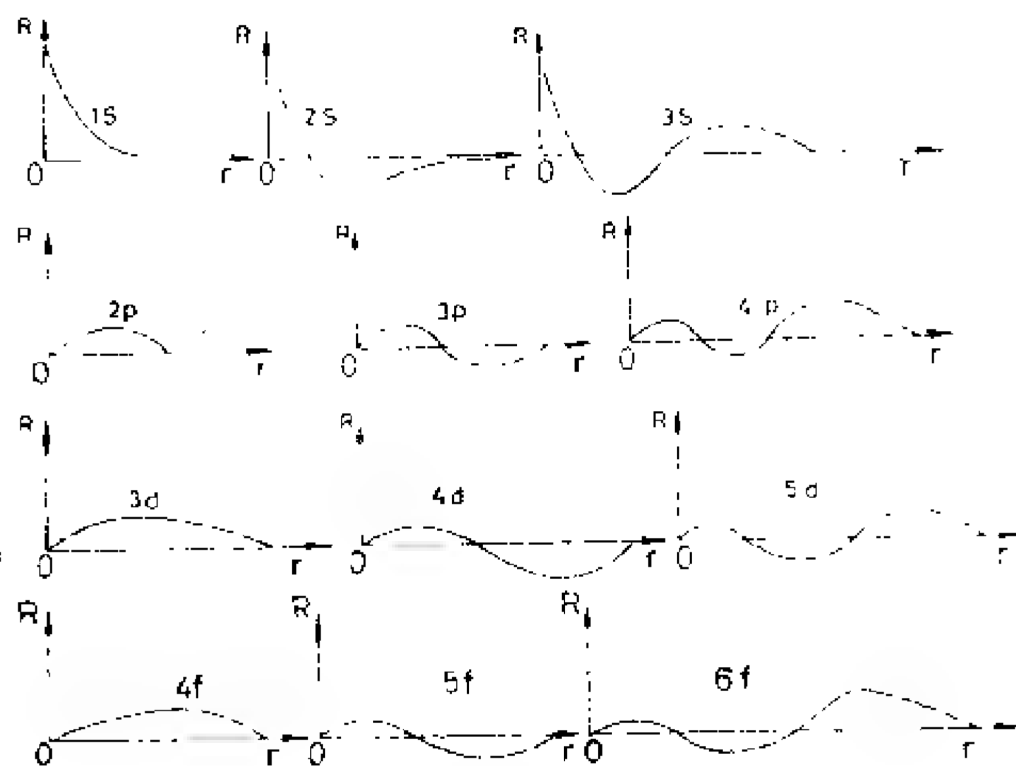


图2—9 氢原子轨道径向分布图

（4）在n相同的轨道中，l值较小的轨道在靠近核的地方有较大的电子密度，但其电子密度的主极大值却离核更远。

径向分布函数$D=4\pi r^2|\psi_{1s}|^2=4\pi r^2\cdot R^2(r)Y^2=4\pi r^2\cdot R^2(r)\left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)^2=r^2R^2(r)$，$r^2R^2(r)$与r对画的曲线称为电子云的径向分布图。曲线极大值的数目等于$n-l$。在两个极大值之间，函数D有一个零点，以零点的r为半径可作一球面，在此球面上电子云密度等于零，称为节面。节面的数目等于$n-l-1$。例如3s有3－0＝3个极大值和3－0－1＝2个节面，3p有3－1＝2个极大值和3－1－1＝1个节面，3d有

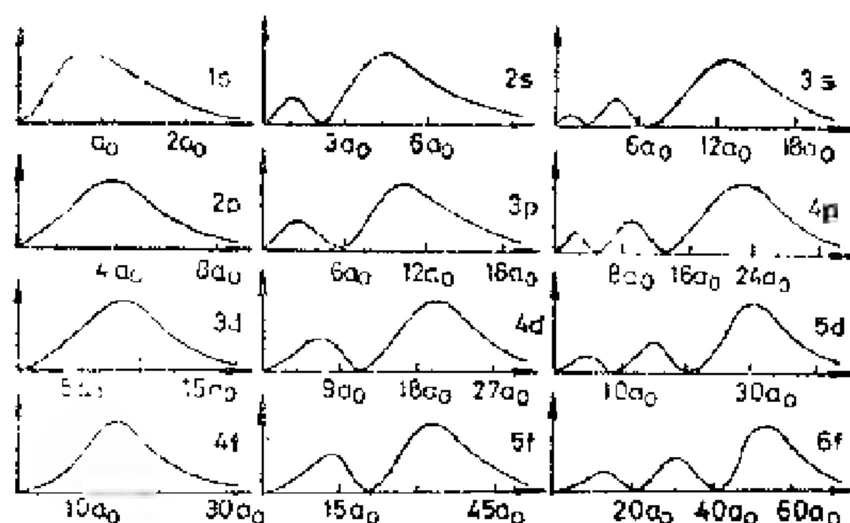


图2—10　氢原子电子云的径向分布图

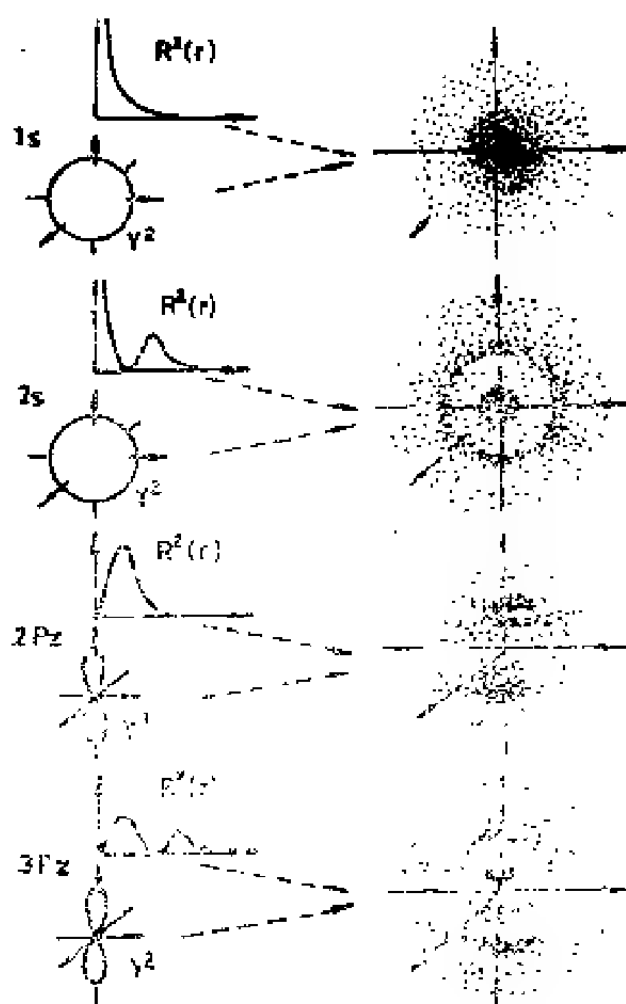


图2—11 氢原子几种轨道的电子云分布

3－2＝1 个极大值和3－2－1＝0个节面等等。氢原子电子云径向分布如图2—10所示。

如果我们用小黑点的疏密来表示$|\psi|^2$即几率密度的径向分布，即可画出氢原子 1s、2s、$2p_z$和$3p_z$电子云的图象，其通过 z 轴的切面如图2—11所示。

2、 原子轨道和电子云的角度分布

（1）原子轨道的角度分布—$Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 的球极坐标图

$Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 的球极坐标图是从坐标原点出发，引出方向为 (θ,ϕ) 的直线线段，长度取 Y 的数值，所有这些线段的端点联系起来，在空间形成一个曲面。这样的图形称为球极坐标图，并称它为原子轨道 ψ 的角度分布。它的物理意义是代表同一球面的不同方向上 ψ 的相对大小。由于 Y 是 θ,ϕ 的二元函数，因此它的球极坐标图或原子轨道 ψ 的角度分布形成一个三维空间的曲面是理所当然的。又因为 Y 只与量子数 l、m 有关，与主量子数 n 无关，所以只要量子数 l、m 相同的状态，它们的原子轨道角度分布就都是相同的。例如 $2p_z$、$3p_z$ 和 $4p_z$ 的原子轨道角度分布都是一样的，可统称为 p_z 轨道的角度分布。现举例说明图形的画法和这些图形的意义。

（Ⅰ） s 轨道：由 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\cdot Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 中求得

$$Y_s=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

由上式可见，Y_s 是一个常数，与 θ，ϕ 无关，故 s 原子轨道的角度分布乃是一个以原子核为球心以 $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ 为半径的球面。

（Ⅱ） p_z 轨道：$Y_{p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$

它与 ϕ 无关。我们分几步来作图，先求出节面，即令 $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cdot\cos\theta=0$，显然要求 $\theta=90°$，即节面相当于xy平面。再求它

的极大值，即

$$\frac{dY_{p_z}}{d\theta}=\frac{d}{d\theta}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=-\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta=0$$

要使上式等于零，必须要求θ＝0°或180°，θ＝0°相当于z轴的正方向，θ＝180°相当于z轴的负方向。将θ＝0°和180°代入下式：

$$Y_{p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=\pm\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

由于Y_{p_z}只含θ而与φ无关，所以我们可以在xz平面上作Y_{p_z}的极坐标图，分别设θ为0°，15°，30°，45°，60°，75°，90°，105°，120°，135°，150°，165°，180°等，代入Y_{p_z}式求出相应的值（因θ在0°～180°之间），然后在xz平面上从原点出发，画出与z轴夹角为各θ值长度为这些θ值所对应的Y_{p_z}值的直线线段，将这些线段的端点平滑地连接起来，再将此图形绕z轴旋转一周，其所围成的曲面就是p_z轨道的角度分布，如图2—12所示。在数学上可以证明，这个曲面是一对在原子核相切的等同球面；三个p函数有等同的形状，但取向则沿着x、y、z这三个不同的坐标轴。除d_{z^2}外，d函数有四个梨形瓣指向正四方形的四个顶点。d_{z^2}有沿着z轴指向的两个较大的梨形瓣和一个中央环圈。七个f轨道的角度分布呈现三种形状，但它们在空间的伸展方向不同。

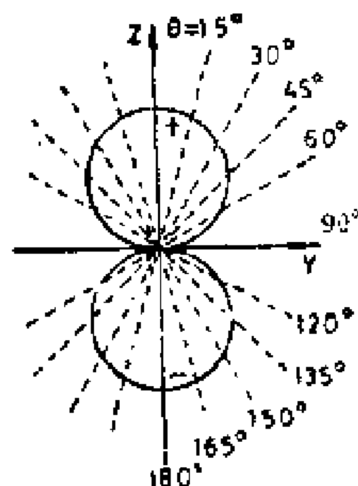


图2—12　p_z轨道的角度分布

关于 s、p、d、f 原子轨道的角度分布见图 2—13。

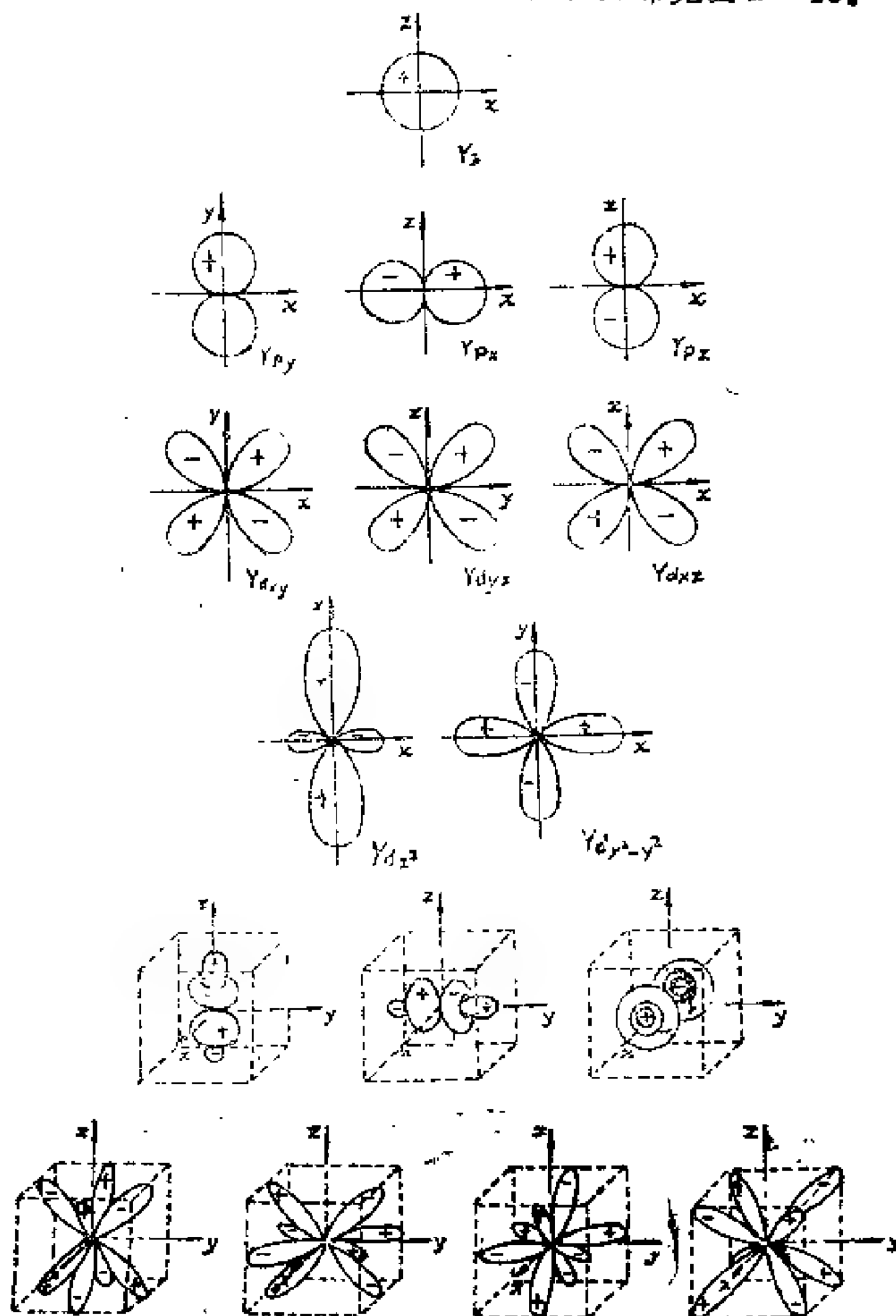


图2—13 s、p、d、f轨道的角度分布曲面

由图2—13可以看出，三个p轨道仅空间取向不同，从物理上看它们必定有相同的能量，因为磁量子数m并不出现在径向方程中。因为d_{z^2}的形状不同于其它四个d轨道，所以五个d轨道实质上的等价性不是直接可以看出的。所谓等价，我们意指在三个空间坐标轴是等同的条件下，对d轨道上的电子做的任何测量与其占据哪个d轨道无关。d轨道之间的差别只是表面上的，d_{z^2}可写成两个轨道的线性组合。这两个轨道即$d_{z^2-x^2}$和$d_{z^2-y^2}$，它们在形状上与其它四个d轨道完全一样。但它们不是线性独立的函数，即它们只是一个函数的两种表达方式，故必须把它们线性组合在一起。

$$
\begin{aligned}
& z^2-x^2+z^2-y^2 \\
& =2z^2-x^2-y^2 \\
& =3z^2-x^2-y^2-z^2 \\
& =3z^2-(x^2+y^2+z^2) \\
& =3z^2-r^2 \qquad (\text{因为} x^2+y^2+z^2=r^2)
\end{aligned}
$$

这一结果恰是d_{z^2}轨道的角度分布。同理可知，七个f轨道虽然可划分为三种形状，但它们也都是等价的简并轨道。

由图2—13还可以看出，一个波函数可以有正的区域和负的区域。然而，电子的可观测性质不决定于ψ而决定于ψ^2（或更一般地决定于$\psi^*\psi$）。后者永远是正的。那么函数的符号是否有意义呢？这里我们以光波的振幅来作个类比，振幅可以为正，也可以为负，但仅当两个波产生干涉时符号才是重要的，因为两个波的振幅的相对符号确定了产生的干涉是增强还是抵销。同样，在化学键理论中我们将看到，重要的是两个相互重迭轨道的相对符号，而不是任一轨道的绝对

符号。

（2）电子云的角度分布

原子轨道的波函数为 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$，则在空间 (r,θ,ϕ) 某一点周围的体积元 $d\tau=r^2\sin\theta drd\theta d\phi$ 内找到电子在量子状态n，l，m的几率应为

$$|\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)|^2d\tau=|\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)|^2r^2\sin\theta drd\theta d\phi$$

在稳定状态下有：

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\cdot Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

则 $$|\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)|^2r^2\sin\theta drd\theta d\phi$$
$$=|R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2r^2\sin\theta drd\theta d\phi$$

注意到 $R_{n,l}(r)$ 是归一化的（即在全部空间中的积分等于1），将上式对 r 的全部变化区域积分，我们可得到电子出现在径向 (θ,ϕ) 附近立体角$d\Omega=\sin\theta d\theta d\phi$内的几率为

$$\int_{r=0}^{\infty}\left|R_{n,l}(r)\cdot Y_{l,m}(\theta,\phi)\right|^2r^2\sin\theta drd\theta d\phi$$
$$=Y^2_{l,m}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi=y^2d\Omega$$

Y^2 就称为电子云的角度分布函数。它表示电子出现在径向 θ,ϕ 方向上单位立体角内的几率，也就是在径向 (θ,ϕ) 的立体角$\triangle\Omega$的圆椎内电子出现的几率$\triangle P$与$\triangle\Omega$的比值当$\triangle\Omega\to0$时的极限。即

$$Y^2=\lim_{\triangle\Omega\to0}\frac{\triangle P}{\triangle\Omega}=\frac{dP}{d\Omega}$$

Y^2还表示在同一球面上各点几率密度$|\psi|^2$的相对大小，现将Y^2随 θ,ϕ 的变化作图，把这种图形称为电子云的角度分布图，如图2—14所示。

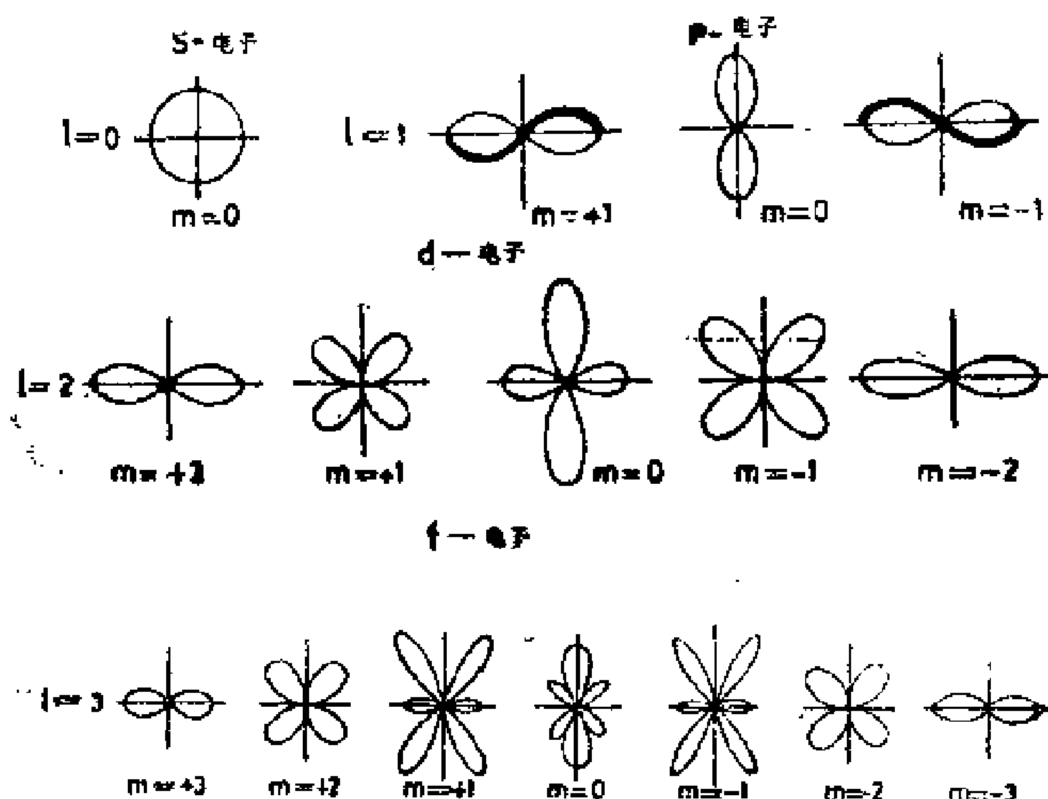


图2—14　s,p,d,f电子云的角度分布图

电子云的角度分布与原子轨道的角度分布是相似的，它们之间的区别主要有以下四点。

（Ⅰ）电子云的角度分布比原子轨道的角度分布要"瘦"一些。例如，p电子的原子轨道的角度分布为两个在原子核相切的球面，而电子云的角度分布则象两个鸡蛋壳，这是因为Y值小于1，Y平方后（Y^2）其值更小。

（Ⅱ）原子轨道的角度分布有正、负号之分，而电子云的角度分布则均为正值。因为Y平方后就没有正负号的区别了。关于原子轨道的角度分布的正负号是代表波函数ψ中Y

部分的正负，并不表示波函数ψ的正负，因为ψ的正负还要考虑R部分的正负号。

（Ⅲ）化学反应与电子运动状态的变化有关，而波函数是描述电子运动状态的，因此在讨论化学反应中有关化学键生成等问题时，波函数的性质，尤其是Y的图形和正负号是有重要作用的；而在讨论分子的几何构型时，掌握电子云的形状却是很重要的。因此对Y和Y^2都不可忽视。

（Ⅳ）在本书中所出现的d轨道和d电子云的角度分布，特别是f轨道和f电子云的角度分布差别较大的原因是：轨道的角度分布(θ,ϕ)多数是复波函数，故必须经过线性组合变为等价的实波函数后方可作图；而电子云的角度分布$Y^*Y(\theta,\phi)$却是实波函数，故可用原始波函数直接作图。因此d,f轨道的角度分布曲面和d，f电子云的角度分布曲面在形状上差别较大。

3． 电子云的空间分布

电子云在空间各点的分布情况叫做电子云的空间分布。它也就是几率密度$|\psi|^2$的具体形象。由于ψ是空间坐标的三元函数，在三个自变量r、θ、ϕ取定时，该点$|\psi|^2$函数值的大小可用黑点的密度（密或疏）来表示，或者将几率密度$|\psi|^2$值相等的各点联结起来，成为所谓等密度面。

（1）由于s态电子云密度$|\psi|^2$与角度分布函数$Y(\theta,\phi)$无关，完全由径向分布函数$R(r)$来决定，因此s态电子云的空间分布和径向分布是完全相同的，而s—电子云的径向分布已如前述，故在此对s态电子云的空间分布就不再赘述。

（2）p态电子云的空间分布

已知：$|\psi_{2p_z}|^2=\frac{1}{32\pi a_0^5}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}\cdot\cos^2\theta$，

只要将坐标数值代入上式，就可以把空间各点的$|\psi(r,\theta,\phi)|^2$值都算出来，并把其中数值相等的点联结起来，就得到等密度面。在表2—5中列出了根据上式算出的一部分$|\psi|^2$值。在图2—15中示出了等密度面在XZ平面上的切面（$\phi=0$），在此，等密度面成了等密度线（图中的实线）。由于$|\psi_{2p_z}|^2$与ϕ无关，即当ϕ改变时，只要r,θ不变，$|\psi_{2p_z}|^2$就不变。这相当于绕着z轴旋转时，图2—15中的等密度线在空间画出来的曲面就是等密度面。

表2—5　　$\psi_{2p_z}(r,\theta,\phi)^2$值（$\phi=0$）

$\psi^2(r,\theta)$ / $\psi^2(2a_0,0°)$ ＼ $r(a_0)$ ／ $\theta(°)$	0	$^1/_2$	1	2	3	4	5	6
0°	0.00	0.28	0.68	1.00	0.828	0.542	0.311	0.165
30°	0.00	0.21	0.51	0.75	0.621	0.407	0.234	0.125
45°	0.00	0.14	0.34	0.50	0.414	0.271	0.156	0.083
60°	0.00	0.07	0.17	0.25	0.207	0.136	0.078	0.041

由图2—15可以看出：$2p_z$电子云密度最大处是在z轴的正负两个方向上的$r=2a_0$的地方（$\theta=0°$和$180°$）。在$\theta=90°$的xy平面上，$\psi_{2p_z}=0$，这就是p_z电子云的节面，在此节面上，电子出现的几率为零。

$2p_z$电子云的空间分布模型略如图2—16(a)所示。其中上半部分画出剖面，剖面中黑点较密的部分表示该处电子云密度较大，下半部分外形就是界面。$2p_x$和$2p_y$的电子云等

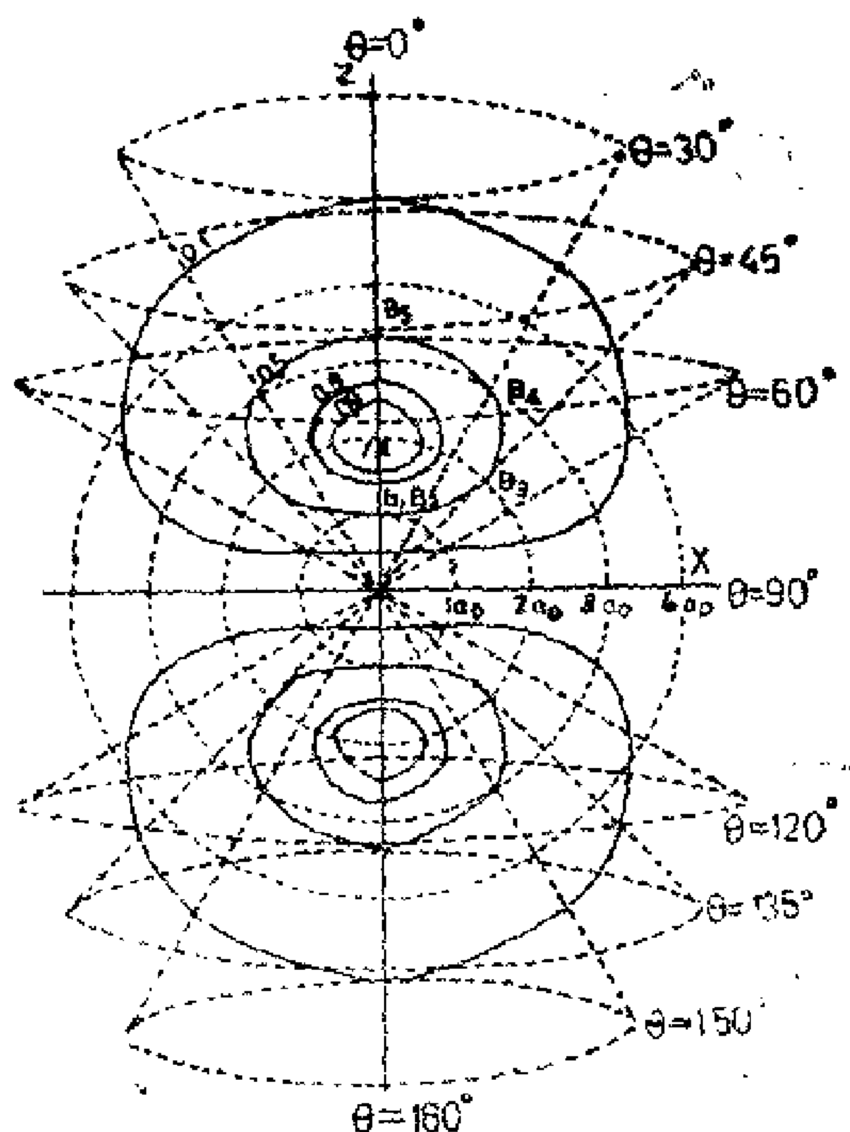


图2—15　$2p_z$电子云在空间分布的等密度面

密度面与$2p_z$相似，只要把z轴换成相应的x轴或y轴即可。$2p_x$和$2p_y$电子云的空间分布模型如图2—16(b)和(c)所示。

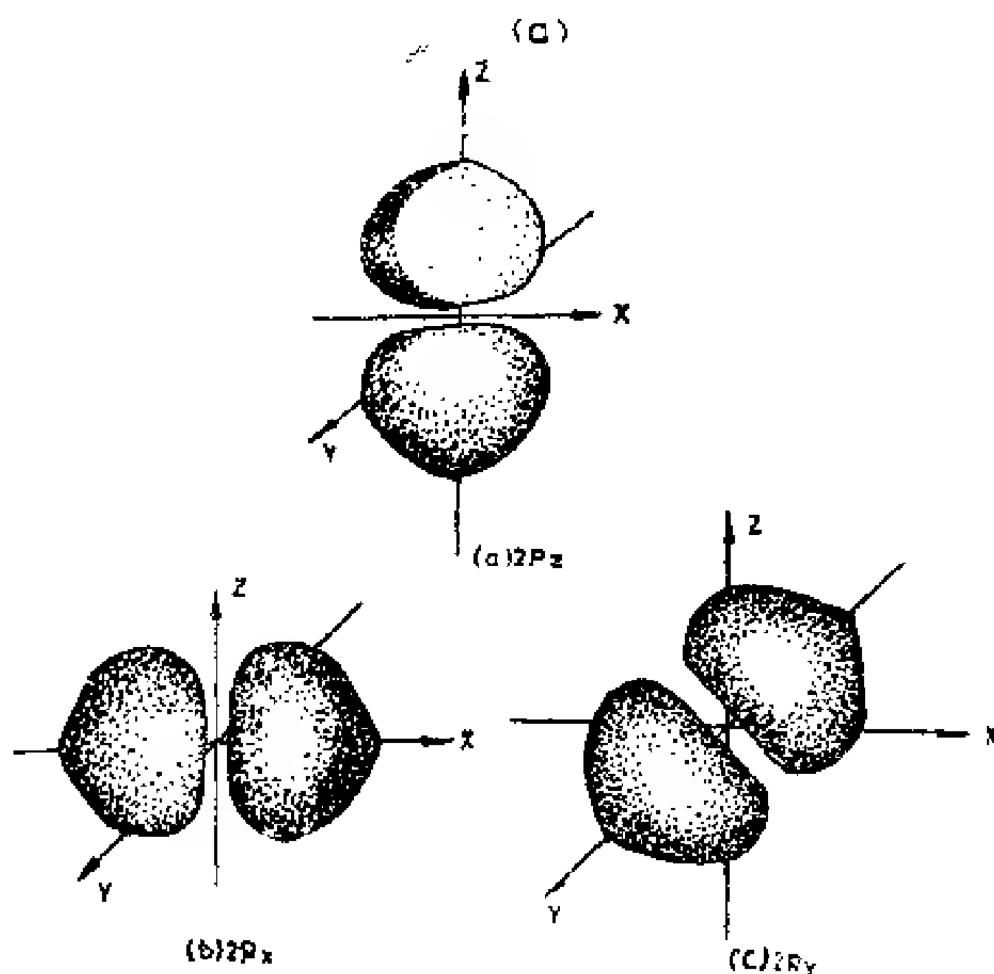


图2—16　2p电子云在空间的分布图

有的教科书中说：p电子的电子云具有“8”字的形状，并给出p轨道的角度分布图（两个相切的圆球），而此图的文字说明却说这是“电子云的形状”。显然，这是把原子轨道（的角度分布）和电子云（的空间分布）这两个截然不同的概念混为一谈了。实际上，由图2—16可以看出：2p态电子云既不是两个相切的圆球，也不是什么“8”字的形状，而是呈现底朝底且被节面隔开的双馒头形。值得注

意的是：电子云的角度分布图只反映电子云随方向的变化情况。不能把电子云的角度分布误认为电子云的形状。首先（电子云的）角度分布是空心的曲面，而电子云（的空间分布）是空间各点皆有一定密度的"实心体"．其次，除 s 态以外电子云角度分布的形状和电子云界面也不同．如把原子轨道的角度分布 $Y(\theta,\phi)$ 的图形当作电子云的形状，那就更是大错特错了．诚然，在讨论电子云重迭成键时或者讨论轨道杂化时，常采用波函数的线性组合，这时常用 $Y(\theta,\phi)$ 的图形近似地代表 $\psi(r,\theta,\phi)$，但不能误认为它就是电子云的形象[8]。

必须记住，p 轨道的角度分布和 p 电子云的角度分布都与主量子数 n 无关，无论是处在原子的内层还是外层，它们的形状都是相同的。可是 p 电子云的空间分布却与 n 有关，当 n 值不同时，它们的形状是不一样的，这是由于在 n 值不同的情况下它们的径向分布不同所造成的。例如 $2p_z$和$3p_z$电子云空间分布的等密度面如图 2—17所示[9,10]。由图2—17可以看出，$2p_z$电子云呈双平底馒头形，$3p_z$电子云呈双凹底馒头夹两个鸡蛋形，而 $2p_x$、$2p_y$和 $3p_x$、$3p_y$电子云的形状则分别与 $2p_z$和$3p_z$电子云的形状相同，只是方向不同罢了。

4. 原子中的电子是怎样通过节面的

由上述可见，原子中的电子云常有节面（1s 电子云除外）。例如$2p_z$电子云被xy平面分为两块，在xy平面上，电子出现的几率为零，即 xy 平面是 $2p_z$电子云的节面。于是，常有人提出这样的问题：既然在节面上电子出现的几率为零，那么电子是怎样从一块电子云跑到另一块电子云去的

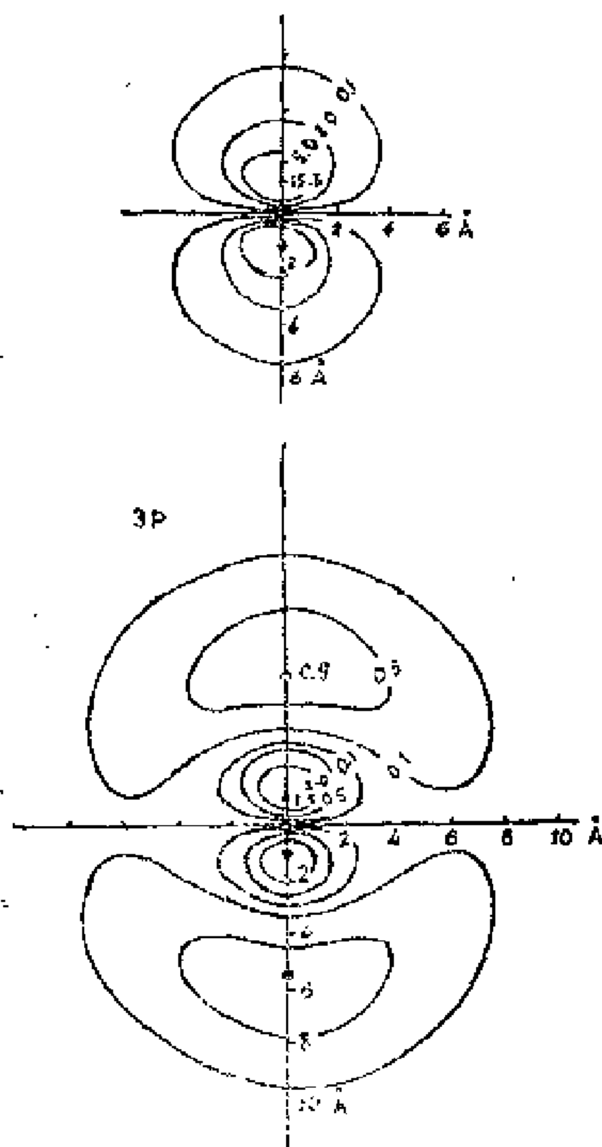


图2-17　$2p_z$和$3p_z$电子云空间分布的等密度面

呢？这是一个既有趣味又有争议的问题，对这个问题有各种不同的回答，现简要介绍如下：

（1）这种问题提法的本身是欠妥的。提问者总认为电子在进行经典力学概念上的"跑动"，并具有连续的"轨迹"可供人们研究。这是因为宏观物体运动形式在人们头脑中根深蒂固，以至在研究微观粒子运动规律时，容易不自觉地套用经典概念。实际上，节面性质是电子的运动具有波动性的表现，原子中的电子状态有如驻波，因此它具有一般驻波的形态，有一定的分布和节面，是完全自然的[9,11]。

（2）根据测不准原理，当电子的坐标完全确定时，它的动量就不可能同时也确定，所以当我们对一个$2p_z$态电子

进行一次观察来确定它的位置时，就必然扰动它，使它变为其它状态，人们必须设法使它重新恢复 $2p_z$态，才能对这个电子进行第二次观察。由于在两次观察之间电子要经历往返两次状态变化，而在这两次变化之间，电子处于在 $2p_z$电子云的节面处无节面的另一状态下，因此，这种非 $2p_z$态电子平安地通过 $2p_z$电子云的节面是理所当然的[12]。

（3）因为电子本身是有体积的，所以当围绕节面上任一点取微体积元$\Delta\tau$时，$\Delta\tau$只少应等于电子本身的体积，而在这个$\Delta\tau$中ψ^2 的值并不是处处为零，因此，电子出现的几率也不是零[13]。

（4）在波函数（ψ）及其平方值（ψ^2）中出现节面乃是非相对论性量子力学的一个结果，它虽是真实情况的极好近似，但却因为它没有明确包含电子自旋，而只是以波函数要遵守反对称性规则为理由硬塞入一个电子自旋，所以其角度几率分布实际上是不存在的无自旋电子几率分布。因此，它不能在更深的层次上反映出核外电子的运动规律。

由于相对论量子力学正确地处理了电子自旋（它本身就是相对论性效应），使得在非相对论性角度几率分布图上有节面的地方出现一个不大的几率值。同时，由于相对论性径向函数由一个大分量和一个小分量组成，两个分量的径向几率分布曲线虽然各有节点，但并不出现在同一 r 处，因而整个说来径向几率分布的节面便消失了。总而言之，相对论性效应使非相对论性量子力学几率分布的径向节面和角度节面都不复存在，当然，电子云的节面也就不存在了。这就是原子中的电子可以在核外空间里自由通过“节 面”的真正原因。这个结论对类氢原子和多电子原子都是适用的[14]。

笔者认为：第一种回答观点是对的，但没有把问题的实质阐述清楚；第二种回答虽然阐明了受观察电子通过节面的方式，但没有说明未受观察电子如何通过节面；第三种回答是从“电子具有体积”的概念出发，简单生硬地否定了节面的存在；而第四种回答则是站在更高一级的理论台阶上在更深的层次上反映出核外电子的运动规律，因而是可取的。

六、电子在原子轨道中的填充

1. 电子的自旋

如前所述，原子中电子的状态可以用 n，l，m 这三个量子数来表示，确定一组合理的 n，l，m，就有一个 $\psi_{n,l,m}$。这样的结论是否确切，就要由实践来检验，因为实践是检验真理的唯一标准。对于角动量量子数 $l=0$ 的状态，其角动量应等于零，但实验却证明即使 $l=0$ 时，角动量也不等于零，而等于 $\pm\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$。这是什么原因呢？荷兰物理学家 Goudsmit 和 Uhlenbeck 于1925年提出：这是由电子的自旋运动所引起的，也就是说，电子不仅有轨道角动量，而且它还有绕自身轴旋转的自旋角动量。为了说明电子自旋运动的状态，才引进了第四个量子数—自旋量子数 m_s，它决定电子自旋角动量沿磁场方向的分量，即表示每个电子绕着本身的轴旋转的方向。因为电子自旋只有顺时针和逆时针两个方向，所以 m_s 也只有 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个数值，通常用向上和向下的箭头即↑和↓表示。至于为什么要采用 $\frac{1}{2}$ 这个

数字，这是因为测得的电子自旋角动量沿磁场方向的分量等于$\pm\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$的缘故。

2、 Pauli 不相容原理

奥地利理论物理学家 Pauli 发现：不论原子或分子，其完全的波函数ψ，当两个电子交换时即将改变其符号，亦即其完全的波函数是反对称的。所谓完全的波函数指的是电子的轨道波函数和自旋波函数的乘积。如果翻译成普通化学的语言来说，并且仅对原子而言，就是：在同一原子中，一个原子轨道（即一组 n，l，m所规定的状态）最多只能容纳两个电子，而且这两个电子的自旋方向必须相反。或者说在同一原子中不能有两个或更多个电子有完全相同的四个量子数 n，l，m，m_s。每一组n，l，m，m_s为一个量子态，也就是说，每一个量子态只能容纳一个电子。在这里，原子仿佛是一个大城市，电子分住公寓房间。每套房间有一个不同的地址，一个量子数表示街道，另一个量子数表示公寓，第三个量子数指第几层楼，第四个量子数是房间号。那么，这四个量子数是每套房间的详细地址，Pauli 的原理就是防止电子居住拥挤的一个条例。一旦有两个电子进入同一房间，即它们的四个量子数完全相同，那么在这两个全同粒子之间就存在着一种强大的排斥力，迫使它们迅速改变运动状态，以摆脱双方四个量子数相同的绝境。由此看来，四个量子数都相同的两个电子犹如水火不相容一般，故 Pauli 原理又常被称为 Pauli 不相容原理。

从 Pauli 原理可以计算出原子中具有相同主量子数 n 的电子数目不会超过 $2n^2$ 个。例如，n=1 时，最多只能容纳

两个电子，为第一能级。n＝2时，最多只能容纳八个电子，为第二能级。n＝3时，最多只能容纳十八个电子，为第三能级。n＝4时，最多只能容纳三十二个电子，为第四能级。

但只有 Pauli 原理还不够，还不足以确定核外电子的排布，如最简单的氢原子，它只有一个电子，这个电子占据任何轨道都不违背 Pauli 原理，如何确定这个电子的量子状态呢？

3． 能量最低原理

众所周知，雨水在地面上的分布是有一定的规律的。它总是由高处往低处流，首先淹没低洼的地方，然后再按着由低到高的顺序逐渐淹没较高的地方。电子在原子轨道中的填充也遵循着类似的规律，但要复杂得多。

在不违背 Pauli 原理的前提下，电子将优先占据能量最低的原子轨道，然后按能量由低到高的顺序，依次占据其它各原子轨道。这就叫做能量最低原理。

现在根据 Pauli 原理和能量最低原理来举例说明电子在原子轨道中的填充情况，见表2—6。

表2—6

	1S	2S	2P	
H	↑			$1S^1$
He	↑↓			$1S^2$
Li	↑↓	↑		$1S^2 2S^1$
Be	↑↓	↑↓		$1S^2 2S^2$
B	↑↓	↑↓	↑ | |	$1S^2 2S^2 2P^1$

但到碳原子遇到了困难，碳共有六个电子，前五个电子的填充没有什么问题，到第六个电子，下列三种排布方式都不违背 Pauli 原理和能量最低原理，即碳原子的电子排布应为 $1s^2 2s^2 2p^2$，而 $2p^2$ 可以是 [↑↓][ ][ ]，[↑][↑][ ] 或 [↑][↓][ ]，究竟哪一种排布正确呢？

4. Hund 规则

在两个或两个以上电子填充等价的（能级相同的）原子轨道时，它们必然尽可能多地占据不同的原子轨道，且其自旋方向必须相同。

所以碳原子在 2p 轨道上应作 [↑][↑][ ] 这样的排布。Hund 规则是从实验中总结出来的，后来量子力学证明它与能量最低原理是一致的。因为电子这样排布可使能量最低，所以 Hund 规则可以包括在能量最低原理中，作为该原理的一个重要补充而载入化学史册。

根据上述原理和规则，我们可以绘出元素周期表中前十种元素原子的电子层结构的示意图表，如表 2—7 所示，表中箭头表示电子自旋方向。

欲知第三周期以后各元素原子的电子排布情况，读者可自行参看元素周期表，在此不做赘述。

表2—7　　前十种元素原子的电子排布

	1S	2S	$2P_x$	$2P_y$	$2P_z$	
H	↑					$1S^1$
He	↑↓					$1S^2$
Li	↑↓	↑				$1S^2 2S^1$
Be	↑↓	↑↓				$1S^2 2S^2$
B	↑↓	↑↓	↑			$1S^2 2S^2 2P_x^1$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^1$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^1 2P_z^1$
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^2 2P_z^1$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^2 2P_z^2$

七、多电子原子的轨道和电子云

以上我们讨论了在求解氢原子Schrödinger方程的过程中通过加上边界条件的限制，自然引出n，l，m这三个轨道量子数，并给出了氢原子的各个波函数的合理答案，还讨论了氢原子的各个原子轨道和电子云的物理图象，最后还介绍了电子在原子轨道中的填充规律。那么，多电子原子的轨道和电子云的情况又是怎样的呢？下面即对此进行简要的介绍。

1． 多电子原子中轨道的收缩效应

在多电子原子中，原子轨道角度分布的形状与氢原子是完全相同的。但是在多电子原子中，核电荷随着原子序数的

增加而增加，因而核电场强度也随之逐步增加，这样每一层电子所处的能级都要相应地逐步降低，这就使各个原子轨道的半径都相应地逐步减小。前十种元素的原子轨道半径如表2—8所示。

表2—8　前十种元素的原子轨道半径(Å)

轨道 \ 元素 \ 轨道半径	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1S	0.53	0.30	0.20	0.143	0.112	0.090	0.080	0.067	0.061	0.055
2S			1.50	1.19	0.88	0.67	0.56	0.48	0.41	0.37
2P					0.85	0.66	0.53	0.45	0.38	0.32
原子半径	0.53	0.30	1.50	1.19	0.88	0.67	0.56	0.48	0.41	0.37

由表2—8可见，由H到Ne，1s轨道半径缩小9.6倍；由Li到Ne，2s轨道半径缩小4.1倍；由B到Ne，2p轨道半径缩小2.7倍；这十种元素的原子半径(即最大占据轨道半径)由小到大的顺序是：

$$He<Ne<F<O<H<N<C<B<Be<Li$$。

由上面的数据可以得出一个出乎预料的十分有趣的结论：最小的原子是氦而不是氢；氢原子虽是最轻的原子，但它不是最小的原子，而是第五小的原子；似乎比较大的氧、氟、氖原子在实际上比氢原子还要小。那么人们心目中为什么会有“氧大氢小”的传统印象呢？这是因为他们没有考虑多电子原子中原子轨道的收缩效应的缘故。欲知更多种元素的原子轨道半径，可参看本书附录一。

2．多电子原子中电子的空间分布

假定有两个电子分别处在 $2p_x$、$2p_y$ 状态（例如碳原子的基态就是如此），它们的电子云总分布是什么样的呢？由于在某一个微体积内两个电子都有可能出现，而且这两个（自旋方向相同的）电子是没有任何区别的，因此发现电子的总几率是（因 ψ_{2px} 和 ψ_{2py} 均为实波函数，故可直接平方）：

$$\psi_{2px}^2 d\tau + \psi_{2py}^2 d\tau = (\psi_{2px}^2 + \psi_{2py}^2) d\tau$$

因而在该点的总电子云密度是

$$\psi_{2px}^2 + \psi_{2py}^2$$

把两个函数的答案（见表2—4）代入上式，可得：

$$\psi_{2px}^2 + \psi_{2py}^2$$

$$= \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta\cos\phi\right]^2 + \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta\sin\phi\right]^2$$

$$= \frac{r^2}{32\pi a_0^5} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \sin^2\theta\cos^2\phi + \frac{r^2}{32\pi a_0^5} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \sin^2\theta\sin^2\phi$$

$$= \frac{r^2}{32\pi a_0^5} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \sin^2\theta(\cos^2\phi + \sin^2\phi)$$

$$= \frac{r^2}{32\pi a_0^5} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \sin^2\theta$$

由上式可见，这两个p电子云的总分布只与 r 和 θ 有关，而与 ϕ 无关。如果画出它们的等密度面，就会发现，它们是以 z 轴为对称轴并以 xy 平面为对称面而分布的，就象一个汽车轮胎一样分布在原子核的周围，如图2—18所示。

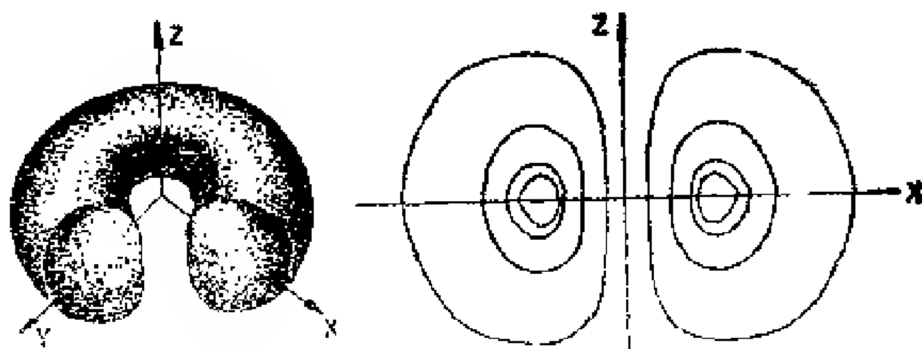


图2—18 （$2p_x+2p_y$）电子云的空间分布及其等密度线

同理，如果在$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$轨道上各有一个电子（例如氮原子的基态就是如此），则它们在空间某点的总电子云密度为$\psi^2_{2p_x}+\psi^2_{2p_y}+\psi^2_{2p_z}$。把上述的$\psi^2_{2p_x}+\psi^2_{2p_y}$的计算结果和$\psi_{2p_z}$的函数答案代入，可得：

$$\psi^2_{2p_x}+\psi^2_{2p_y}+\psi^2_{2p_z}$$

$$=\frac{r^2}{32\pi a_0^5}\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}\sin^2\theta+\left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\ \frac{r}{a_0}\cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}\cos\theta\right]^2$$

$$=\frac{r^2}{32\pi a_0^5}\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}\sin^2\theta+\frac{r}{32\pi a_0^5}\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}\cdot\cos^2\theta$$

$$=\frac{r^2}{32\pi a_0^5}\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}(\sin^2\theta+\cos^2\theta)$$

$$=\frac{r^2}{32\pi a_0^5}\cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

由上式可以看出，三个p态电子云分布的总结果是球形对称的，因为它只是r的函数，而与θ、φ无关。换句话说，如果每个p轨道上皆有一个（或两个）电子的话，则在r相同的球面上电子分布的几率密度相等。同理，也可以证明，当五个d轨道或七个f轨道上各有相同数目的（一个或两个）电

子时，即达到半充满或全充满时，则其电子云的总分布也都是球形对称的。由此可见，在任何元素的原子中，除了外层的价电子以外，所有的内层电子云都是呈球形对称分布的，因此可以把它们和原子核一起作为一个球形的整体来考虑，并称之为原子实，这样就可以使许多化学问题得到大大的简化。

根据原子结构的向心力场模型（即中心势场模型），多电子原子中任一电子 i 受其它电子的排斥作用尽管很复杂，但平均起来可看做受其它电子的电子云屏蔽的近似球形对称力场的作用，电子的位能函数仍可近似看作只是半径 r 的函数$V(r_i)$，解Schrodinger方程

$$H\psi_i = E\psi_i$$

得到的解和类氢离子相似，波函数

$$\psi_i = R_{n,l}(r_i)Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

中的角度部分$Y_{l,m}(\theta,\phi)$和类氢离子相同，径向部分$R_{n,l}(r_i)$目前仍无法精确求解，但在离核较近区域，$V(r_i)$和类氢离子差别不大，可采用类氢离子的解作为近似解。因此，多电子原子与氢原子的电子云的空间分布图的形状基本相同，只是尺度和比例有所不同罢了。

3. 多电子原子中电子云的屏蔽效应

原子序数为z的原子是由带z个单位正电荷的原子核和核外 z 个电子组成的。假如我们不考虑电子间的相互作用，那么每一个电子可以被认为在一个位能等于$-\frac{ze^2}{r}$的电场中运动着。这一个位能和氢原子的位能$-\frac{e^2}{r}$是十分相似的，所

不同的只是对氢原子来说，核电荷数 z 等于 1，而对别的原子来说，z 不等于 1 而已。因此每一个电子可被允许的能级如下式所示。

$$E = -R\frac{z^2}{n^2} = -13.6\frac{z^2}{n^2} \quad (eV)$$

例如氢原子的 z＝1，它的1s轨道的能量等于−13.6电子伏特，2s 和2p 轨道的能量都等于−13.6/4＝−3.4电子伏特。又如碳原子的z＝6，按理它的1s轨道的能量应等于$-13.6\times 6^2/_1=-489.6$电子伏特，2s 和2p 轨道的能量应等于$-13.6\times 6^2/2^2=-122.4$电子伏特。因此，在电子之间的相互作用忽略不计的条件下，原子中电子运动的各种可能的状态的能量是完全由原子序数z和主量子数n决定的，与角量子数 l 和磁量子数m无关。

但事实上，在多电子原子中，电子间的相互作用是不能被忽略的。这种相互作用首先使原子核的有效正电荷减少。例如锂原子是由带三个单位正电荷(z＝3)的原子核和三个电子构成的，其中二个是在1s状态，一个是在2s状态。对于任何一个电子来说，它是处在原子核和其余二个电子的作用之下。由于原子核和其余二个电子的综合作用，产生了一个复杂的电磁场。作为一个近似的方法，我们把这一复杂的电磁场看作是由一个带有效正电荷$(z-\sigma)$的核子所产生的，式中 σ称为“屏蔽常数”。它代表着其余两个电子对于原子核的有效正电荷的影响。假如这两个电子全部屏蔽了原子核，那么$\sigma=2$；假如完全没有屏蔽原子核，那么$\sigma=0$。当这两个离核较近而考虑中的电子离核较远时，σ 就接近于 2；反之，则接近于 0。在一般的情况下，σ 在 0 与 2 之间。例如对于锂原子的

2s 电子来说，σ 约等于1.7，就是说，这个电子可被认为是在有效正电荷 $z-\sigma=3-1.7=1.3$ 的原子核的电磁场中运动着。对于锂原子的1s 电子中的一个来说，σ 约等于0.3，就是说，这个电子可被认为是在有效正电荷为 $z-\sigma=3-0.3=2.7$ 的原子核的电磁场中运动着。

由于这种屏蔽效应，上述能量公式应改写为

$$E=-R\frac{(z-\sigma)^2}{n^2}=-13.6\frac{(z-\sigma)^2}{n^2}\quad(eV)$$

在此式中，虽然并不直接包含角量子数 l，但因 σ 与 l 有关，所以能量也就和 l 有关了。对于相同的 l，n 愈大即电子愈远离原子核，所受的屏蔽效应也愈大，故 $(z-\sigma)$ 值就愈小，因而能级E愈高。所以对于 l 相同而n不同的状态，不会由于屏蔽效应而改变能级次序，仍然是n愈大能级愈高。例如 $E(2s)<E(3s)<E(4s)$ ……。而对于n相同而 l 不同的状态，l 值愈小电子离核愈近，其它电子对它的屏蔽作用就愈小，故 $(z-\sigma)$ 值就愈大，因而能级就愈低。例如 $E(3s)<E(3p)<E(3d)$。对于n和 l 都不同的状态能级高低如何决定呢？我国结构化学家徐光宪教授曾归纳出这样的经验规律，即对于原子的外层电子而言，以 $(n+0.7l)$ 值来确定，$(n+0.7l)$ 值愈大能级就愈高。例如4s 和3d 两个状态，4s 的 $(n+0.7l)=4$，3d 的 $(n+0.7l)=(3+0.7\times2)=4.4$，故有 $E(4s)<E(3d)$。按照这样的规律，就可得到多电子原子的电子能量高低的示意图即能级图，如图3—19所示。

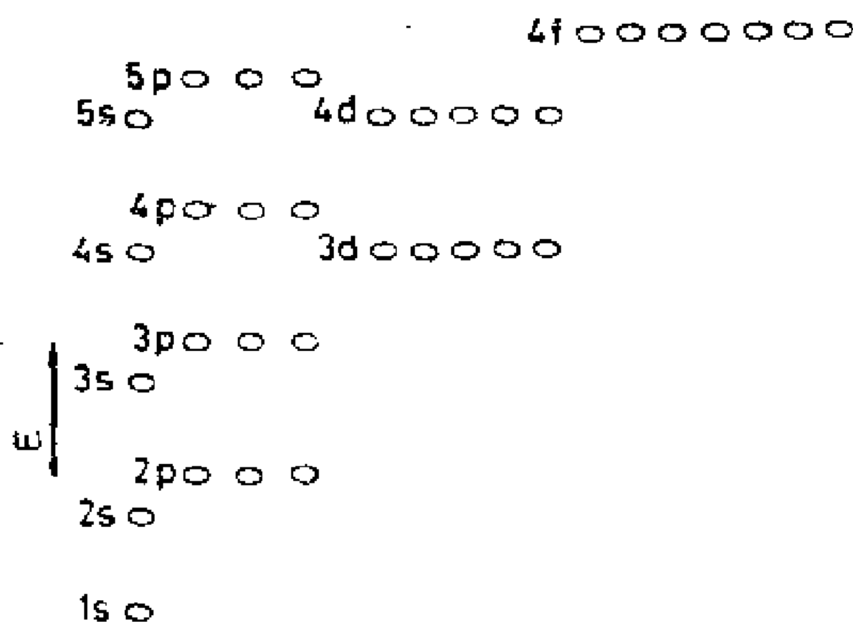


图2-19　多电子原子的电子能级图

4. 多电子原子中电子云的钻穿效应[15]

在原子结构的研究中，过去只注重屏蔽效应，而忽视了钻穿效应。钻穿效应实质上是 s、p、d、f 等电子云径向分布不同引起的能量效应。在研究原子和分子结构问题时，一般只强调 s、p、d、f 等轨道角度分布不同，因而轨道重迭不同引起的能量效应，忽视了径向分布不同引起的能量效应。

在原子核附近，径向分布函数D和半径 r 有如下的关系：

$$D \propto r^{2l+2}$$

故原子轨道的 l 越小，电子在核附近（$r \ll 1$）出现的几率越大。电子的位能V在核附近（$V \approx \frac{-ze^2}{r}$）要比离核远处

($V\approx-\frac{e^2}{r}$)低得多(因为核附近 r 小，有效核电荷又大)，电子在核附近出现几率较大的状态的平均位能必然比较低，因而n相同 l 不同的轨道，l 越小的轨道的平均位能越低，总能量因而也低（根据量子力学中的Virial定理，平均动能等于平均位能负值的一半，总能等于平均动能加平均位能，即等于平均位能的一半，即

$$E=\bar{T}+\bar{V}=\frac{1}{2}\bar{V}$$

因而平均位能低时总能也低）。这一结果称为电子云的钻穿效应。与其把大量原子光谱实验所证实的原子轨道能量次序为ns＜np＜nd＜nf的根源说成是屏蔽效应，倒不如归结为钻穿效应更为切合实际一些。

一般讨论多电子原子的原子轨道能量问题时，强调屏蔽效应比较多，注意钻穿效应比较少。实际上，钻穿效应和屏蔽效应一样，都是影响轨道能量的重要因素，它们是两个相互联系而又有区别的概念。由于电子运动具有几率分布的特点，多电子原子中每一个原子轨道上的电子，既有屏蔽其它电子的作用，又有被其它电子屏蔽和回避其它电子屏蔽的作用。一个原子轨道上的电子钻穿效应的大小，实际上就是回避其它电子屏蔽多少的衡量尺度。当主量子数n一定时，角量子数 l 越小的轨道，电子云钻到核附近的机会越多，避免其它电子的屏蔽比较好，因而轨道能量较低。如果把一般多电子原子的原子轨道粗略看作和适当有效核电荷的类氢离子轨道相类似，我们可以利用氢原子和类氢离子电子云的径向分布图形象地说明钻穿效应。图2—20给出氢原子各种电子云的

径向分布图，它们的特点是有(n－l)个峰，例如，4s有四个峰，3s有三个峰，3p有两个峰，3d有一个峰。作为一个普遍规律，ns电子云总是比np电子云多一个离核最近峰，np比nd多一个离核次近峰，nd又比nf多一个离核较近峰。不难想象，多电子原子中原子实有许多电子形成电子云，则外层电子ns、np、nd、nf不同轨道的电子云钻进原子实接近原子核的程度是不同的。可以形象地说，ns轨道的电子云钻得最

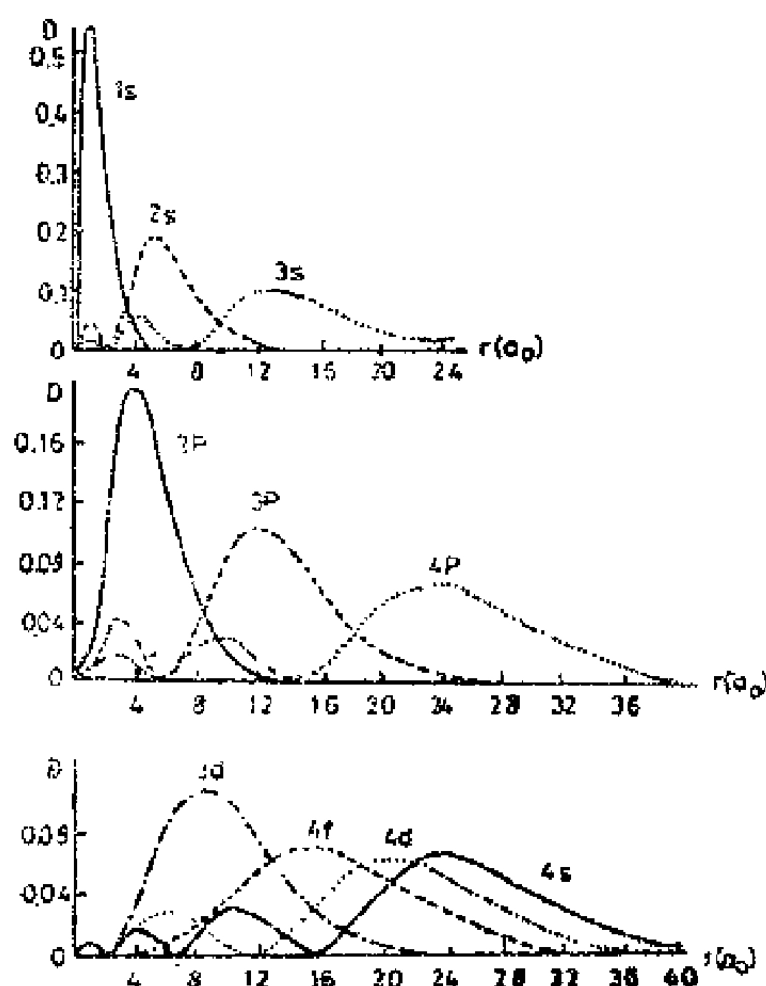


图2—20 氢原子各种电子云的径向分布图

深，径向分布图离核最近处有小峰，np次之，nd又次之，nf更次之。钻得越深的轨道中的电子平均受核吸引力越强，能量就越低（径向分布图中离核较近的峰虽然面积较小，但这部分电子云的出现区域 r 小而有效核电荷大，可对降低轨道能量起重大作用，离核较远的峰虽然面积较大，影响却较小）。轨道能量次序为 ns<np<nd<nf 的原因，就是由于电子云径向分布不同因而钻穿效应大小不同所造成的。图2—21给出类氢离子4s和3d电子云径向分布图的比较。

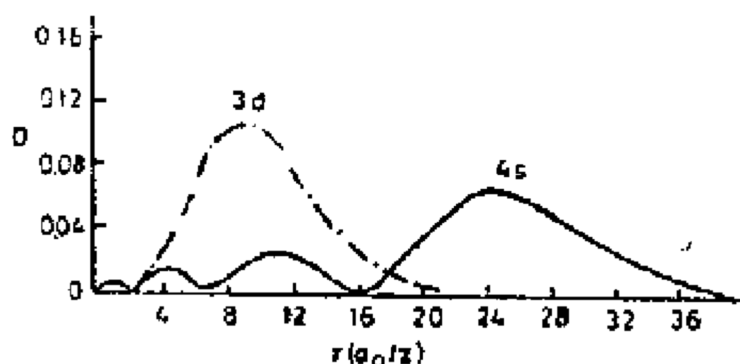


图2—21　类氢离子4s和3d电子云径向分布比较

由图中可见，4s虽然最大峰比3d离核远得多，但由于它有小峰钻到离核较近处，因而能量可以比3d还低。这就是周期表中第四周期元素电子先填4s后填3d的根源。类似地，在第五周期先填5s后填4d，在第六周期先填 6s后填4f、5d，在第七周期先填 7s后填5f、6d，都可以用电子云的钻穿效应来解释。

第 三 章

价键理论和共振论

化学键主要可分为离子键,共价键和金属键等三类[6]。此外还有一种藉氢原子连接的氢键，但它不是典型的化学键。离子键主要是由于正负离子相互间的静电力的作用而形成的，所以离子键是无方向性的，每一离子可以吸引在它四周任何方向上的异性离子；离子键亦没有饱和性，只要空间因素（如配位数等）允许，在每一离子的四周可以排列不同数目的异性离子。这些均与共价键不同。金属键存在于金属或合金晶体中。金属元素的原子具有松懈地联系着的电子。在晶格内固定位置上的质点可看成是失去松懈地联系着的电子后所生成的正离子。这些松懈联系着的电子经常在原子与原子间流动，这样便发生键合作用而形成金属键。这些具有流动性的电子常被称为电子气或自由电子。它们的存在是金属具有优良的导热导电性和金属光泽的原因。在金属键中表现出电子气的共有，这一点与共价键类似，但典型的金属键是无方向性的，这又与共价键不同。共价键比离子键和金属键复杂得多。人们对共价键本质的认识经历了一个长期而曲折的过程。目前，广泛被采用的研究共价键的化学键理论主要有价键理论、分子轨道理论和配位场理论。本章将着重介绍价键理论（其中包括共振论）。

一、价键理论的创立和发展

在人们先后发现电子和原子核并初步建立起原子结构模型的基础上，1916年Lewis第一次提出了化学键是由于两个原子间共享一对电子所造成的结果，双键和三键则分别是共享两对电子和三对电子，共享电子是为了填满原子最外层的轨道以形成类似惰性气体原子的稳定电子层结构。他把这种化学键叫做共价键，以区别于前面所提到的离子键。这种观点把原子价和周期表中原子的电子结构联系起来了。1919年Langmuir补充和发展了Lewis这一观点。于是，共价键的电子对概念即迅速地为化学界所一致地接受[16]。但是，根据当时的电磁知识，仍然很难解释为什么共享一对电子就可以促使两个原子结合在一起。

1926年Schrödinger 发表了研究微观粒子运动规律的著名的波动方程，开始建立起一门崭新的科学——量子力学。1927年Heitler和 London把量子力学的这一新成就及时地应用到化学键领域中来。他们建立了氢分子的Schrodinger 方程，其简化形式为：

$$H\psi=E\psi$$

在此本征方程中，H为氢原子的 Hamilton 算符，ψ和E各为氢分子的波函数和能量。他们用变分法（即根据变分公式和变分原理来计算分子中电子运动的能量和波函数的一种方法）求解，得到：

$$E_S=\frac{H_{11}+H_{12}}{1+S} \qquad E_A=\frac{H_{11}-H_{12}}{1-S}$$

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]$$

H_{11}和H_{12}的积分式中还包含着核间距R，不同的R值将给出不同的H_{11}和H_{12}数值，故E_S和E_A也随着R而变，经过数学运算可求出H_{11}，H_{12}和S在一系列不同R时的数值，从而得出E_S和E_A与R的关系曲线，如图3—1所示。由图3—1可见，E_S（R）曲线在R≈0.87Å处有一个能量最低点，它比两个各自孤立的氢原子的总能量（即坐标上的能量零点，相当于R→∞时的能量值）还要低，说明两个氢原子接近到这种程度时可以形成稳定的氢分子，这就是吸引状态。E_A(R)曲线的形状表明两个氢原子接近时若处在ψ_A状态，它们不会形成稳定的氢分子，必然要回到能量较

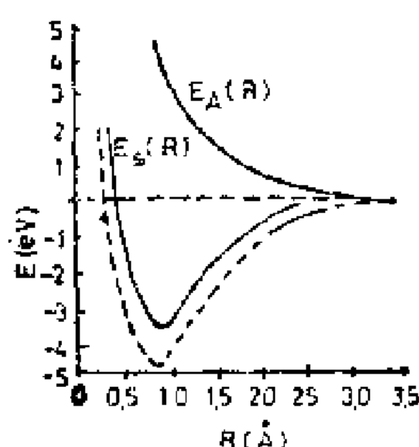


图3—1　氢分子的能量曲线

低的两个氢原子状态，这就是排斥状态。后来王守竞，Rosen，weinbaum，James和Coolidge曾先后对上述处理氢分子的方法做了改进，大大提高了计算结果的准确性，使计算结果和实验结果更加接近。

为什么当两个氢原子相互接近时，可以出现吸引状态而形成稳定的氢分子，或出现排斥状态而得不到稳定的氢分子

呢？他们试图从电子的自旋波函数中找到答案。氢分子完全的波函数应包含有电子自旋部分。已知电子的自旋有两种，以α和β分别来表示这两种自旋状态波函数。氢分子具有两个电子，共可写出四个具有对称性的自旋波函数。

$$X_1=\alpha(1)\alpha(2)$$

$$X_2=\beta(1)\beta(2)$$

$$X_3=\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)$$

$$X_4=\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)$$

根据 Pauli 原理：对于含有两个或更多电子的体系，其波函数必须是对于互换任意一对电子的空间坐标和自旋坐标时呈现反对称。这样，由于电子的空间波函数ψ_S是对称的，ψ_A是反对称的，因此只能有以下几种氢分子的完全波函数。

$$\psi_{I}=\psi_S X_4=[\phi_a(1)\phi_b(2)+\phi_a(2)\phi_b(1)]\cdot[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$$\psi_{II}=\psi_A X_1=[\phi_a(1)\phi_b(2)-\phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\psi_{III}=\psi_A X_2=[\phi_a(1)\phi_b(2)-\phi_a(2)\phi_b(1)]\beta(1)\beta(2)$$

$$\psi_{IV}=\psi_A X_3=[\phi_a(1)\phi_b(2)-\phi_a(2)\phi_b(1)]\cdot[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$$

从这里可以得出这样的看法，当两个氢原子相互接近时，如果它们的电子自旋是反平行的，原子间的相互作用将是吸引的，体系的能量随核间距离缩小到某一程度时可达到最低值，这时即形成化学键，构成稳定的氢分子。反之，若它们的电子自旋是平行的话，原子间的相互作用永远是排斥的，不能形成稳定的氢分子。也就是说，氢分子中的共价键是由两个电子自旋反平行配对而形成的，这就是经典的价键理

论，又可称为电子配对法。

对氢分子的处理结果很快被推广到其它分子中的任一化学键，解释了许多分子中的化学键问题。又因为价键理论简单、直观，迎合了当时化学家们关于价键的传统观念，很容易为大家所接受，所以很快就传播开来。

1931年Pauling把量子力学应用在碳原子上，引入了原子轨道杂化的概念。不但用Sp^3、Sp^2和sp等不同的杂化方式说明了甲烷的四面体构型，乙烯的平面构型和乙炔的直线构型，从而解释了共价键的方向性，而且还使人们认识到所形成的共价键又有σ键和π键的区别，从而对于双键和三键的特点认识得更加明确。这就使价键理论进一步发展起来，成为在当时起主导作用的化学键理论。

二、价键理论的基本要点

1． 假如原子A和原子B各有一个未成对的电子且自旋方向相反，则它们即可相互配对而构成共价单键。如果原子A和原子B各有两个或三个未成对的电子，则它们能两两配对构成共价双键或三键。例如，锂原子虽然含有三个电子，但未成对的只有2s轨道上的一个电子，故两个锂原子可以通过两个电子的配对而构成共价单键，形成锂分子，恰如在锂蒸气中所观察到的一样。氢原子1s轨道上有一个电子，氯原子3p轨道上也剩有一个未成对电子，它们之间也可配对构成单键而形成氯化氢分子。在氮原子的2p轨道上有三个未成对的电子，故氮原子与其它原子可构成三个共价键，如氨分子，而氮原子与氮原子之间的化学键则是共价三键。在氦原子等

惰性气体原子中，电子都已配对了，没有未成对电子，故氦原子之间不能形成共价键。

2. 如果原子A有两个未成对电子，原子B只有一个未成对电子，那么一个原子A就能和二个原子B化合而生成AB_2分子，例如H_2O等。由此可见，对于各原子以共价键相互结合的有机化合物来说，什么是原子的化合价呢？某一元素原子的未成对电子的数目就是该元素原子的化合价。如氢、锂、氟都各有一个未成对电子，所以是一价的；同理，氮是三价的，氧是二价的；氦和氖原子的全部电子都是成对的，所以是零价的。但这个结论不是在一切情况下都适用的，例如碳、硼、铍的情况就比较特殊。我们在下一节中将重点讨论碳原子的化合价。

3. 某个原子的一个电子与另一个原子的一个电子配成对之后，就不能再与第三个原子的电子配对了。例如，两个氢原子(H)各有一个未成对电子，它们能配对构成氢分子(H_2)，如有第三个氢原子(H)趋近氢分子(H_2)，就不能再化合而成为H_3分子，只有氢分子(H_2)中的电子对被拆开以后，才能形成新的氢分子(H_2)，如下式所示：



$$H + H—H \longrightarrow H—H + H$$

这就成功地解释了共价键的饱和性。

4. 如果两个相互成键的原子的电子云重迭得愈多，所形成的共价键就愈牢固，这叫做电子云最大重迭原理。在主量子数相同的原子轨道中，p轨道的电子云密度在它的对称轴的方向上较s轨道的电子云密度为大，所以一般说来，p轨道形成的共价键较s轨道形成者为牢固。根据这个原理，共价键的形成在可能范围内一定采取电子云密度最大的方

向，这就是共价键的方向性根据。关于共价键的方向问题，我们将在原子轨道杂化理论中详细讨论。

三、碳原子化合价的特殊性

从上面的讨论中可以知道，碳原子的电子层结构：在第一层有两个成对的s 电子；第二层有两个成对的 s 电子和两个未成对的p电子，如图 3 — 2 所示。

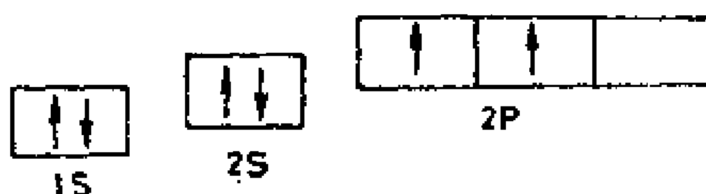


图 3 — 2　碳原子的电子层结构

由上图可见，碳原子有两个未成对电子，在形成共价键时，按理，它应生成两个共价键（例如一氧化碳），但在大多数情况下，碳原子都是四价的。这是因为任何物质都不是孤立存在的，而是一刻不停地受着其它物质的影响和制约的。

碳原子在形成分子的过程中，如果假定有一个2s 电子跳到2 p轨道中去，那么，碳原子就会由二价变成四价。可是事实上2s电子能不能跳到2p轨道中去呢？

1. 碳原子有三个 p 轨道，仅有两个p电子各占去一个p轨道，还剩下一个空着的p轨道，这是2s 电子能跳到 2p 轨道中去的内因或根据。

2. 2s 轨道和 2p 轨道都在同一电子层中，能量虽有差别，但不算太大。因此，当2s电子受到外界能量的激发时，就可能跳到 2p 轨道中去，这是2s电子能跃迁的外因或条

件。

3．碳原子的激发过程如图3—3所示：

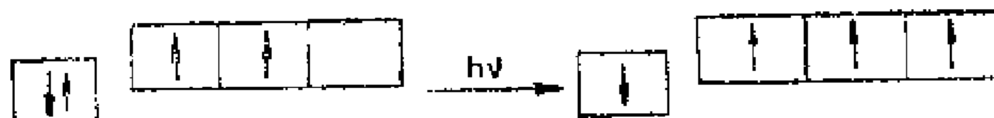


图3—3　碳原子的激发过程

由第二章可知，碳原子在基态时，1s电子云和2s电子云均对原子核呈球形对称分布，而两个2p电子的电子云则呈汽车轮胎形分布，显然对称性是不够高的。但是碳原子在第一激发态(即一个2s电子进入2p轨道)时，则其2s和2p轨道均形成半充满状态，故一个2s电子和三个2p电子的总电子云均呈球形对称分布。因其对称性较高，故可使体系能量降低，因而可以放还一部分能量，这对碳原子的激发过程显然是一个极其有利的因素。

4．把2s电子激发到2p轨道中去需要161.5千卡/克分子的能量，这些能量从哪里来呢？考虑到C—H键键能为93千卡/克分子，因此，碳由二价变为四价时，如果增加的是两个C—H键，那么，就可以放出2×93=186千卡/克分子的能量。故形成两个新C—H键所释放出的能量比把电子由2s轨道激发到2p轨道所需的能量还要多24.5千卡/克分子。这样，从能量上看，碳原子靠“自力更生”由二价转变为四价是完全可能的，是永远不会发生“能源危机”的。

四、原子轨道的杂化

如上所述，碳原子的基态是$2s^22p_x^12p_y^1$，其中只有

两个未成对电子，只能形成两个共价键。但如把一个2s电子激发到$2p_z$轨道，就有四个未成对电子，形成四个共价键。且因两个增多的共价键能超过激发能，所以碳原子以四价与其它原子结合的分子更为稳定。这样虽然解释了四价碳化合物比二价更为稳定的原因，但是还有一个困难问题没有解决。因为在四个未成对的电子中有三个是2p电子，另外一个是2s电子，所以它们构成的共价键亦将有所不同。其中2p电子构成的三个共价键应该是互相垂直的，而由2s电子构成的共价键则应是没有方向性的，换句话说，氢原子沿任何方向向碳原子的2s电子云接近，都可以构成同样强度的共价键。但因为氢原子之间有排斥力，所以2s电子构成的共价键将和其余三个键成125°14′的角度，这样可使与2s电子相结合的氢原子与其余三个氢原子保持最大的距离。此外当主量子数n相同时，p轨道的成键能力（$f_p=\sqrt{3}$）较s轨道（$f_s=1$）为大，因此四价碳化合物中应该有三个键比较稳定，另一个则比较不稳定。但是上面的推测都是和事实相矛盾的。无论从化学方面或振动转动光谱方面或偶极距的测定，都证明甲烷分子的四个C—H键是完全等同的，它们的方向则指向正四面体的四个顶角，键间的夹角为109°28′。

上述矛盾迫使我们假定在四价碳的化合物中，成键的原子轨道不是纯粹的2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$，而可能是由它们“混合”起来重新组成的四个新轨道，其中每一新轨道含有$\frac{1}{4}$s和$\frac{3}{4}$p的成分。这样的新轨道叫做“杂化轨道”，而若干不同类型的原子轨道“混合”起来重新组成一组新轨道的过程就叫做原子轨道的“杂化”。假如这个假设对的话，那么碳的四个价键完全等同的事实就可以得到解释了。

1. S轨道和P轨道的杂化

假定原子轨道的径向部分相同，那么s、p、d和f轨道的角度部分是：

$$\psi_s = 1$$

$$\psi_{P_z} = \sqrt{3}\cos\theta$$

$$\psi_{d_{z^2}} = \frac{\sqrt{5}}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$\psi_f = \frac{\sqrt{7}}{2}\cos\theta(5\cos^2\theta - 3)$$

Pauling 把ψ的角度部分在极坐标上的最大值定义为成键能力，并以f表示之。所以s、p、d和f轨道的成键能力分别为：

$$f_s = 1\text{、}\quad f_p = \sqrt{3}\text{、}\quad f_d = \sqrt{5}\text{、}\quad f_f = \sqrt{7}$$

成键能力较大的轨道形成的共价键比较牢固。

由此可见，s轨道和p轨道的成键能力是不强的。例如原子A的p轨道（角度部分）为相切（以原子核为切点）的双球形，形成σ键时，只有轨道的一头与B原子的轨道重迭，其余一头就完全浪费了，见图3—4：

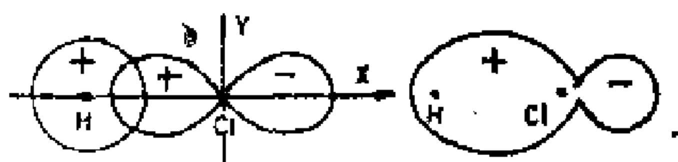


图3—4　s轨道和p轨道的重迭

如果我们根据态的迭加原理，采用状态函数ψ_s和ψ_p的线性组合：

$$\psi = a\psi_s + b\psi_p$$

则可得到如图3—4所示的一头大一头小的葫芦形轨道。这

种轨道既含有s成分又含有p成分，所以叫做杂化轨道。

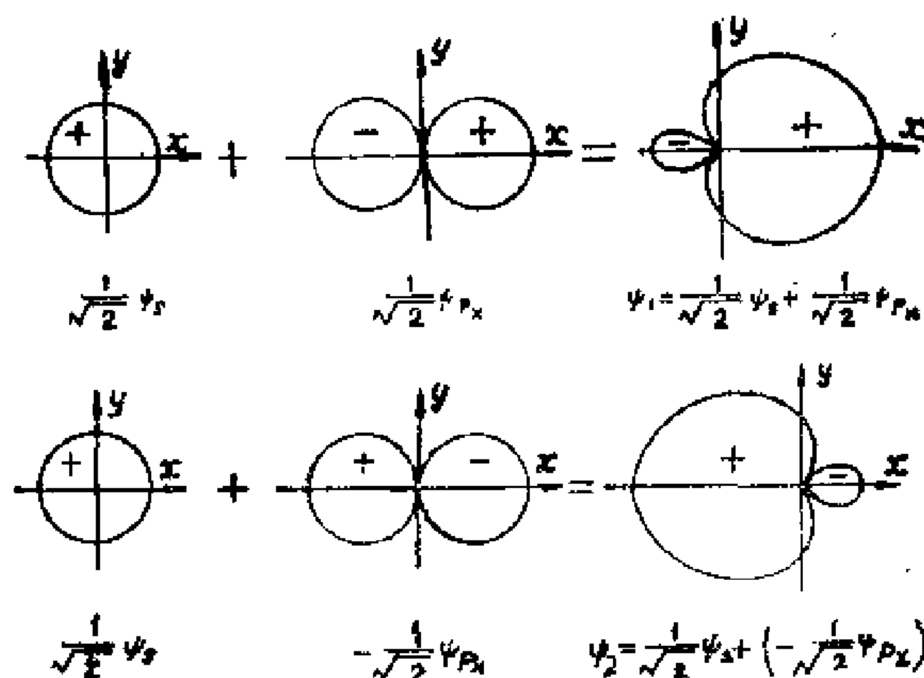


图 3 — 5　sp 杂化轨道的形成和角度分布图

由图 3 — 5 可见，当原子A用杂化轨道形成σ 键时，可将大的一头与B 原子的轨道重迭，其余不重迭的一头很小，这样重迭效果较好，成键能力也较大。杂化轨道必须满足“归一化”条件，即

$$\int\psi^2 d\tau=\int(a\psi_s+b\psi_p)^2 d\tau$$
$$=a^2\int\psi_s{}^2 d\tau+b^2\int\psi_p{}^2 d\tau$$
$$=a^2+b^2=1$$

令$\alpha=a^2$，则$b^2=1-\alpha$，α称为杂化轨道中的S成分，$1-\alpha$为杂化轨道中的 p 成分。则有：

$$\psi=a\psi_s+b\psi_p$$
$$=\sqrt{\alpha}\,\psi_s+\sqrt{1-\alpha}\,\psi_p$$

我们曾假定ψ在角度分布上的极大值可以作为成键能力f的量度。已知$f_s=1$，$f_p=\sqrt{3}$，因而杂化轨道的成键能力为：

$$f=\sqrt{\alpha}f_s+\sqrt{1-\alpha}f_p$$
$$=\sqrt{\alpha}+\sqrt{3(1-\alpha)}$$

由上式可见，当$\alpha=\frac{1}{4}$，$1-\alpha=\frac{3}{4}$时，其最大成键能力为：

$$f_{max}=\sqrt{\frac{1}{4}}+\sqrt{3\times\frac{3}{4}}$$
$$=\frac{1}{2}+\frac{3}{2}=2.000$$

这种杂化轨道含有$\frac{1}{4}$的s成分和$\frac{3}{4}$的p成分，它是由一个s轨道和三个p轨道杂化而成的，因此称为sp^3杂化轨道。sp^3杂化轨道共有四个。由一个s轨道和二个p轨道杂化而成者称为sp^2杂化轨道，sp^2杂化轨道共有三个，它们的$\alpha=\frac{1}{3}$，$1-\alpha=\frac{2}{3}$，最大成键能力为：

$$f_{max}=\sqrt{\frac{1}{3}}+\sqrt{3\times\frac{2}{3}}=1.991$$

由一个s轨道和一个p轨道杂化而成者称为sp杂化轨道，共有二个，$\alpha=\frac{1}{2}$，$1-\alpha=\frac{1}{2}$，最大成键能力为：

$$f_{max}=\sqrt{\frac{1}{2}}+\sqrt{3\times\frac{1}{2}}=1.933$$

当电子在杂化轨道ψ_i中运动时，它就不能在杂化轨道ψ_j中运动，反之，当它在ψ_j中运动时，它就不能在ψ_i中运动。换句话说，电子既在ψ_i中运动同时又在ψ_j中运动的几率等于零。用量子化学的术语来说，就是在两个杂化轨道ψ_i和ψ_j之间必须满足"正交性"条件，即

$$\int\psi_i\psi_j d\tau = 0$$

$$\psi_i=\sqrt{\alpha_i}\,\psi_s+\sqrt{1-\alpha_i}\,\psi_{pi}$$

$$\psi_j=\sqrt{\alpha_j}\,\psi_s+\sqrt{1-\alpha_j}\,\psi_{pj}$$

$$\int\psi_i\psi_j d\tau=\int(\sqrt{\alpha_i}\,\psi_s+\sqrt{1-\alpha_i}\,\psi_{pi})(\sqrt{\alpha_j}\,\psi_s+\sqrt{1-\alpha_j}\,\psi_{pj})d\tau$$

$$=\sqrt{\alpha_i\alpha_j}\int\psi_s^2 d\tau+\sqrt{1-\alpha_i}\sqrt{1-\alpha_j}\cdot\int\psi_{pi}\psi_{pj}d\tau$$

$$=0$$

在上式中，如ψ_{pi}和ψ_{pj}轨道的对称轴之间的夹角为θ，则ψ_{pj}可以分为两个分量，一个是与ψ_{pi}同一方向的分量$\psi_{pj}\cos\theta$，另一个是与ψ_{pi}垂直方向的分量$\psi_{p\perp}=\psi_{pj}\sin\theta$，由于$|\psi_{pi}|=|\psi_{pj}|$，故在求与$\psi_{pi}$同方向的分量时，可用$\psi_{pi}$代替$\psi_{pj}$，又由于$\psi_{pi}$和$\psi_{p\perp}$是"正交"的，$\psi_{pi}$本身是"归一"的，故有

$$\int\psi_{pi}\psi_{pj}d\tau=\int\psi_{pi}\psi_{pj}\cos\theta d\tau+\int\psi_{pi}\psi_{pj}\sin\theta d\tau$$

$$=\int\psi_{pi}\psi_{pi}\cos\theta d\tau+\int\psi_{pi}\psi_{p\perp}d\tau$$

$$=\cos\theta$$

将此式代入上式，并注意$\int\psi_j^2 d\tau=1$，得：

$$\sqrt{\alpha_i\alpha_j}+\sqrt{1-\alpha_i}\sqrt{1-\alpha_j}\cos\theta=0$$

或 $$\cos\theta=-\frac{\sqrt{\alpha_i\alpha_j}}{\sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}}$$

当$\alpha_i=\alpha_j$时，有$\cos\theta=-\frac{\alpha}{1-\alpha}$，由此式可以计算$sp^3$、$sp^2$、sp 杂化轨道间的夹角依次为109°28′、120°、180°。夹角为109°28′的四个sp^3杂化轨道分别指向正四面体的四个顶点，故sp^3杂化又称为正四面体型杂化。例如甲烷分子中的碳原子轨道就是如此。夹角为120°的三个sp^2杂化轨道分别指向平面正三角形的三个顶点，故sp^2杂化又称为正三角型杂化。例如乙烯分子中的碳原子轨道就是如此。夹角为180°的两个sp杂化轨道分别指向直线的两头，故sp杂化又称为直线型杂化。例如乙炔分子中的碳原子轨道就是如此。图 3—6 是一个sp^3杂化轨道的等值线，图 3—7 是sp^2和 sp 杂化轨道的电子云分布示意图。

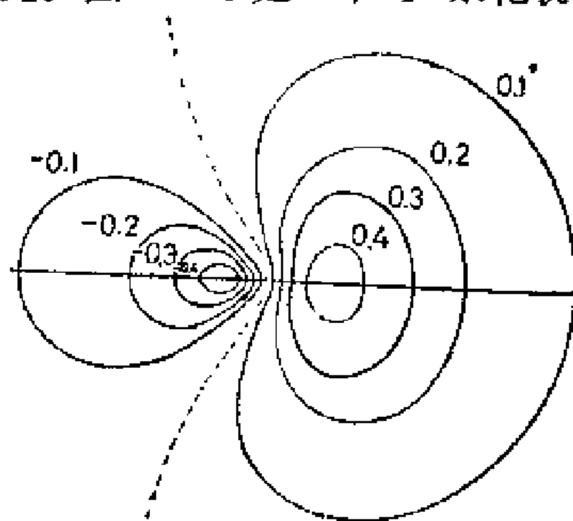


图 3—6　一个sp^3杂化轨道的等值线

从上面的讨论可见，葫芦形的杂化轨道对于形成σ键是非常有利的。另一方面，双球形的p 轨道对形成π键很有利，因为双球的两头都能重迭。杂化轨道对形成π键则十分不利，此时葫芦形较大的一头能重迭，较小的

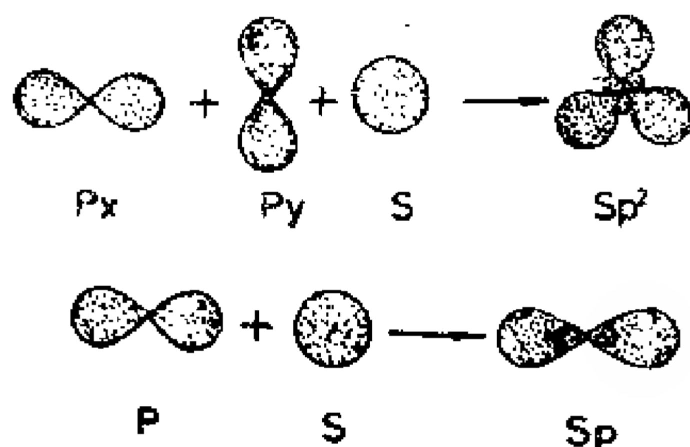


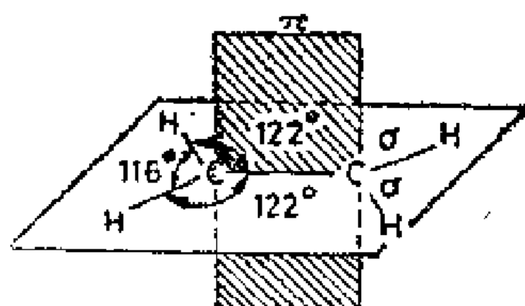
图3—7　sp²和sp杂化轨道的电子云分布示意图

一头就不能重迭了。由此可以得出重要结论：在含有π键的分子中，一定要保留纯粹的p轨道用于生成π键，余下来的p轨道才能和s轨道杂化，例如在乙烯分子中，碳原子必须保留一个p轨道用于形成π键，余下的两个p轨道与S轨道杂化，形成sp^2杂化轨道，所以夹角是120°，构型是平面正三角形。而p轨道与sp^2杂化轨道的夹角则可由计算得到。因$\alpha_i=0$（p轨道的s成分等于零），$\alpha_j=\frac{1}{3}$（sp^2杂化轨道的s成分为$\frac{1}{3}$），所以

$$\cos\theta=-\frac{\sqrt{\alpha_i\alpha_j}}{\sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}}=0$$

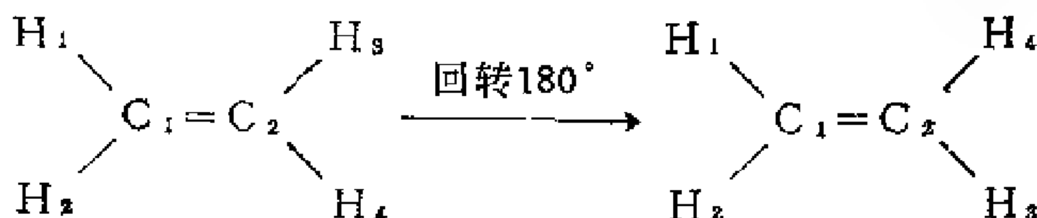
故θ=90°，即p轨道与sp^2杂化轨道垂直，即π键垂直于$\mathrm{^H_H}\!>\!C=C$平面。从另一个碳原子来考虑，π键又必须垂直于$C=C\!<\!\mathrm{^H_H}$平面，因此整个乙烯分子呈平面形结构。如图

3—8所示。

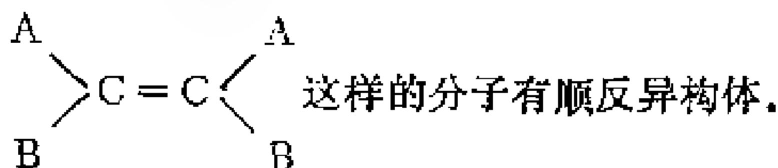


如果要把$H_3H_4C_1C_2$平面沿C_1C_2轴回转180°，如下式所示：

图3—8 乙烯分子的几何构型



那么必须经过$H_3H_4C_1C_2$平面和$H_1H_2C_1C_2$平面垂直的状态。此时py_1和py_2互相垂直，即完全不相重迭，也就是说，把π键破坏了。这就是说，双键不能自由旋转，因此象



这样的分子有顺反异构体。

在乙炔分子中有两个π键，要用去两个P轨道，所以只留下一个p轨道与s轨道杂化，形成sp杂化轨道，夹角为180°，呈直线形，所以乙炔分子的几何构型如图3—9所示。

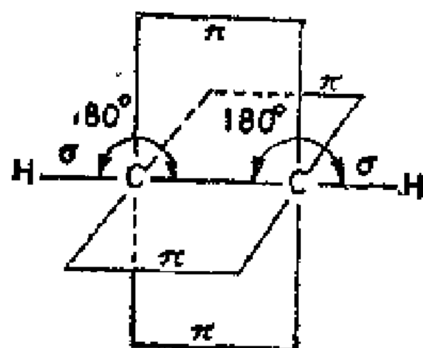


图3—9 乙炔分子的几何构型

在丙二烯分子中，两端的两个碳原子各用去一个p轨道生成π键，各自余下的两个p轨道分别与各自的s轨道杂化，各自形成三个sp^2杂化轨道。而中间碳原子的两个p轨道则分别与两

端的两个碳原子的p 轨道各生成一个π键，这两个π键是互相垂直的；中间碳原子剩余的一个p轨道与s轨道杂化，形成sp杂化轨道，故丙二烯分子中的三个碳原子呈直线形排列，而四个氢原子则两两分别分布在相交于碳—碳键轴且互相垂直的两个平面上。丙二烯分子的几何构型如图3—10所示。

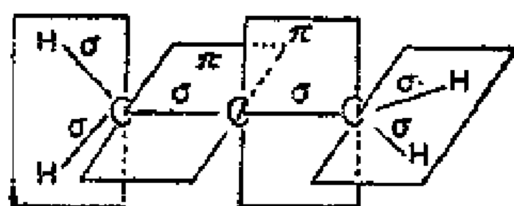


图3—10 丙二烯分子的几何构型

综上所述，原子轨道采用何种杂化方式主要决定于在形成π键后所剩余的p 轨道数，剩一个，则sp杂化；剩两个则 sp^2 杂化；剩三个则sp^3杂化。现将上述三种等性杂化轨道连同未杂化的p轨道的要点总结在表3—1中。

表3—1 S与P所形成的等性杂化轨道

轨道名称	α	θ	f	几何构型	实 例	附 注
P^3	0	90°	1.732	棱 椎 体	N≡N	尚有一球形对称之S轨道
SP^3	$\frac{1}{4}$	109°28	2.000	正四面体	CH_4	
SP^2	$\frac{1}{3}$	120°	1.991	正三角形	$CH_2=CH_2$	尚有一P轨道与三角形平面垂直
SP	$\frac{1}{2}$	180°	1.933	直 线 形	CH≡CH	尚有两个P轨道互相垂直，并与SP杂化轨道垂直

2. 未共用电子对对杂化轨道的影响

两个熟悉的化合物，氨（NH_3）和水（H_2O），显示出未共用电子对如何能影响分子的结构。

氮原子在氨分子中类似于甲烷分子中的碳原子，氮原子

轨道是sp^3杂化了的，但它只有三个未成对电子，它们占据了三个sp^3杂化轨道。当其中每一个轨道都与一个氢原子的1s轨道相重迭时，就形成了氨分子，氮原子的第四个sp^3杂化轨道含有一对电子。

假如要使重迭最大因而使键的强度最大，氢的核必须处于四面体的三个顶点上；而第四个顶点被一对未共用电子对所占有。如只考虑原子核，我们将预料氨的形状象一个角椎体，氮原子在角椎体的顶点，氢原子在角椎体底部三角形的三个顶点上。每个键角应为四面体的角度109°28′。

实验证明，氨具有如量子化学所计算的角椎体的形状，键角是107°，略小于预测的数值；这一方面是因为未共用电子对所占据的sp^3杂化轨道的电子云比较松散且较靠近氮原子核，故未共用电子对比任何一个氢原子都占有较大的空间，因此要把键角略微压缩；另一方面是因为其余三个sp^3杂化轨道分别与三个氢原子的1s轨道成键后，其电子云即发生收缩并被氢核从氮原子中拉出一些，这样就减少了成键电子对之间的排斥能，从而引起键角的减小。氨分子的几何构型如图3—11所示。

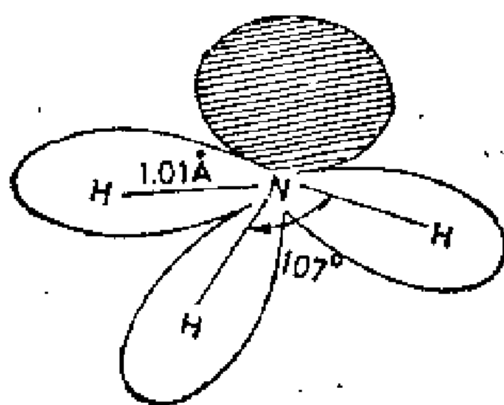


图3--11 氨分子的几何构型

被未共用电子对所占据的sp^3杂化轨道是一个电子密度很大的区域，对于要得到电子的原子和分子来说，这个区域就是提供电子的来源，因此，氨具有碱性。同理，所有的有机胺类化合物也都具有碱性。

关于氨，还有另一个事实：光谱表明，氨分子会进行翻转，也就是说，把里面翻到外面。两个等价的角椎形排列的能垒只有6千卡/克分子，该能量是由分子的碰撞来提供的。甚至在室温下，能提供该能量的碰撞的百分比依然很大，可以使两种角椎体排列发生迅速的转换，如图3—12所示。

将氨与甲烷相比，后者是不会翻转的。在决定这个分子的最稳定的四面体形状时，未共用电子对起了碳—氢键的作用。但是，未共用电子对与碳—氢键不同，它不能保持一个确定的四面体排列：这一对电子一会儿指向一个方向，一会儿又指向相反的方向。

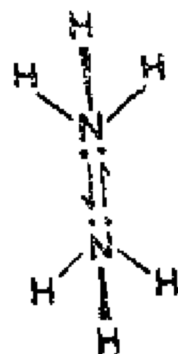


图3—12 氨分子的翻转

最后，让我们来考虑水（H_2O），情况与氨相类似，只是氧原子仅有两个未成对电子，因此它仅与两个氢原子成键。这两个氢原子占据着四面体的两个顶点，四面体的另两个顶点被两对未共用电子对所占据。

实际测得的H—O—H角是105°，小于计算所得的正四面体的角度，甚至也小于氨中的角度。因为这里有两个胖大的未共用电子对压缩着键角，如图3—13所示。由于有氧的未共用电子对，水是碱性的，可以结合氢离子（H^+），形成水合氢离子（H_3O^+），但水的碱性比氨弱得多，实际上可以把水看成是中性的。这是因为氧的电负性很大，对其未共用电子对控制得很紧，因而不

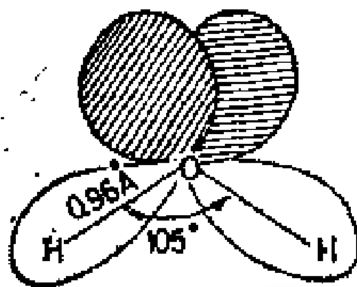


图3—13水分子的几何构型

容易向外界提供电子的缘故。

由于占据杂化轨道的未共用电子对的重心不是在原子核上，而是偏离原子核，故使分子中的正、负电荷中心互相偏离，这是氮分子和水分子产生偶极矩的主要根源。

也有人认为，在氮原子和氧原子的杂化轨道中，未共用电子对所占据的杂化轨道 s 成分较多，而其余杂化轨道 s 成分较少，故使健角发生偏离，因此把氮和氧这种类型的轨道杂化叫做不等性杂化。与此相反，碳原子的各个杂化轨道的 s 成分都相等，故把碳这种类型的轨道杂化叫做等性杂化。

3. 包括d、S、P轨道的杂化

上面讨论了 s 轨道和 p 轨道的杂化，现在来讨论 s、p 和 d 轨道的杂化。一般地说，为了构成有效的杂化轨道，原来的轨道的能级必须相差不多。对于周期系中的过渡元素（即价电子填充 d 轨道的 d 区元素）来说，（n－1）d轨道的能级和ns轨道及np轨道的能级很接近（例如Ni的3d、4s和4p三个轨道的能级之差在 4eV 以内），所以它们可以构成 d—s—p 杂化轨道。对于（价电子填充p轨道的）p 区元素来说，ns、np 和nd轨道的能级比较接近，它们可以构成 s—p—d 杂化轨道。d 轨道的主量子数的不同并不影响杂化轨道的几何构型和相对成键能力，所以下面的讨论对于 d—s—p和s—p—d杂化轨道都是适用的。

Hultgren 从杂化轨道互相正交的关系得知等性 d—s—p 杂化轨道之间的夹角遵循下列公式：

$$\alpha+\beta\cos\theta+\gamma\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2}\right)=0$$

在上式中 α、β 和 γ 依次表示杂化轨道的 s、p 和 d 成分，显

然

$$\alpha+\beta+\gamma=1$$

因为s、p和d轨道的成键能力分别等于1、$\sqrt{3}$和$\sqrt{5}$，所以d—s—p杂化轨道的成键能力为：

$$f=\sqrt{\alpha}+\sqrt{3\beta}+\sqrt{5\gamma}$$

重要的d—s—p杂化轨道有下列几种：

（1）配位数等于六的 d^2sp^3 杂化轨道

d^2sp^3 杂化轨道有六个，由二个d，一个s和三个p轨道组合而成，其中每一轨道的s、p和d成分依次等于：

$$\alpha=\frac{1}{6},\quad \beta=\frac{3}{6}=\frac{1}{2},\quad \gamma=\frac{2}{6}=\frac{1}{3}$$

所以 $\psi_{d^2sp^3}=\frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_p+\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_d$

并有 $f=\sqrt{\frac{1}{6}}+\sqrt{3\times\frac{1}{2}}+\sqrt{5\times\frac{1}{3}}=2.923$

所以d^2sp^3杂化轨道是成键能力很强的轨道。如将α、β和γ数值代入Hultgren公式，得

$$\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\cos\theta+\frac{1}{3}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2}\right)=0$$

$$\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\cos\theta+\frac{1}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{6}=0$$

$$\frac{1}{2}\cos\theta\ (1+\cos\theta)=0$$

故有 $\cos\theta=0,\qquad \theta=90^\circ$

或 $\cos\theta=-1,\qquad \theta=180^\circ$

如果这六个轨道指向正八面体的六角，如图2—14(a) 所示，那么轨道间的夹角正好等于90°和180°，所以 d^2sp^3 杂化轨

道又叫做正八面体杂化轨道。

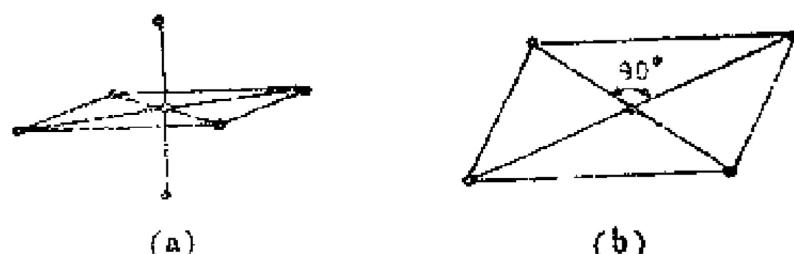


图 3—14 d^2sp^3 (a) 和dsp^2(b)杂化轨道

配位数等于六的络离子中用的就是 d^2sp^3杂化轨道，如 $Fe(CN)_6^{--}$、$Co(NH_3)_6^{+++}$等。在 SF_6、PF_6^-、$SiF_6^=$中S、P^-和$Si^=$用的就是 sp^3d^2杂化轨道。

(2) 配位数为四的 dsp^2杂化轨道

dsp^2杂化轨道共有四个，由一个d、一个s和两个p轨道组合而成，其中每一轨道的 s、p、d成分依次为

$$\alpha=\frac{1}{4}\text{、}\quad \beta=\frac{1}{2}\text{、}\quad \gamma=\frac{1}{4}$$

所以$\psi_{dsp^2}=\frac{1}{2}\psi_s+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_p+\frac{1}{2}\psi_d$

但是，上述 Hultgren 公式和求 f 公式对 dsp^2轨道不适用，详见参考文献〔17〕。

具体计算得到f＝2.694，所以dsp^2杂化轨道的成键能力比d^2sp^3略弱，但较 sp^3 为强。并可算得θ＝90°或180°，所以 dsp^2杂化轨道的四个键指向平面正方形的四个顶点，故 dsp^2 杂化轨道又称为平面正方形杂化轨道，如图 3—14(b)所示。配位数等于四的络离子如 $Cu(CN)_4^=$ 等用的就是 dsp^2杂化轨道。

其它类型的d—s—p杂化轨道还有很多，例如三角双锥形的sp^3d杂化轨道，五角双锥形的sp^3d^3杂化轨道，正十二面体的d^4sp^3杂化轨道等，在此不一一赘述。

表3—2根据不包括π电子的价电子对数来判断分子中不同价态的原子应采用的杂化轨道，从而可以推测分子的几何构型。

表3—2　不同价态的原子采用的杂化轨道

周期表内族别	原　　子	价电子对数	杂化轨道	几何构型	例　　子
IVA	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	4	SP^3	正四面体	CH_4、CH_3Cl、CH_3CH_2OH
	$-\overset{\vert}{C}=$	3	SP^2	三角形	$CH_2=CH_2$、$CH_2=CHCl$、$RCHO$、$RCOR'$、$RCOOH$、$RCOCl$
	$-C\langle$（苯环）	3	SP^2	三角形	C_6H_6
	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}\cdot$	3	SP^2	三角形	$\phi_3C\cdot$（未成对电子是π电子）
	$=C=$	2	SP	直　线	$H_2C=C=CH_2$、$H_2C=C=O$
	$-C\equiv$	2	SP	直　线	$HC\equiv CH$、$H-C\equiv N$、$N\equiv C-C\equiv N$
	$\overset{\rightarrow}{=}C:$	2	P		$:O\overset{\rightarrow}{=}C:$、$R-N\overset{\rightarrow}{=}C$
VA	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}:$	4	SP^3	四面体	NH_3、NF_3、CH_3NH_2、NH_2OH
	$-\ddot{N}=$	3	SP^2	三角形	$C_6H_5N=NC_6H_5$、C_5H_5N（吡啶）

周期表内族别	原子	价电子对数	杂化轨道	几何构型	例子
	$[-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}-]^+$	4	SP^3	正四面体	$\overset{+}{N}H_4$
	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}$: (P)	3	SP^2	三角形	$CO(NH_2)_2$（N的孤对电子参予形成大π键时）
	:$\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}$ · (P)	3	SP^2	三角形	NO_2
	$=\overset{+}{N}=$	2	SP	直线	N_2O
	≡N :(S)	2	P		:N≡N:、:N≡O:
VIA	$-\ddot{O}-$	4	SP^3	四面体	H_2O、ROH、ROR'
	$[-\ddot{O}-]^+$	4	SP^3	四面体	H_3O^+
	≦O:	2	P		:C≦O:
	=O:	2	P		:O=O:

五、共振论简介

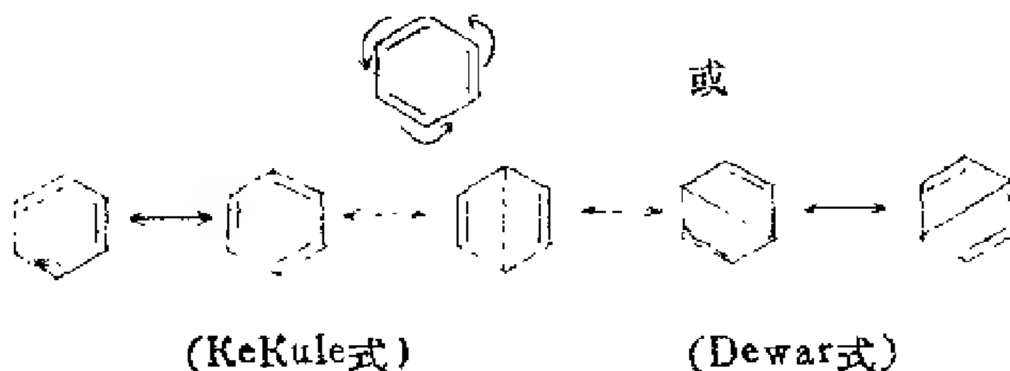
1931～1933年，Pauling 以“论化学键的本质”为题连续发表了七篇论文，并于1938年出版了《化学键的本质》一

书，系统而全面地阐述了化学结构理论中的共振论观点。四十年代虽有人提出异议，但以五十年代初对这个理论的批评最为激烈。1951年苏联科学院组织全苏讨论会批判共振论，并做出了相应的决定。接着，1953年在我国化学界也进行了讨论。当时认为，共振论在学术上没有理论根据，哲学上属于马赫主义范畴，是化学中的一种唯心论和机械论。曾经预言，共振论之终被消灭只不过是时间的问题罢了。

在共振论遭到抨击的过程中，共振论者对自己的观点做了某些修正和公开答辩。其后，尽管分子轨道理论逐步扩大其应用范围，共振论在化学结构理论中的领先地位已经改变，但也不可否认，在化学教学和科研中，特别是在有机化学领域，直接或间接应用共振论的情况仍然相当普遍。共振论至今尚未退出科学的历史舞台[18]。

1. 什么是共振论

在价键理论中，分子中的价电子可认为被定域在一定的化学键中。人们往往应用单键、双键和三键等表示两个原子借助电子两两配对，从而把原子结合成为分子。例如，在甲烷一类饱和烃分子中，运动着的价电子虽不完全定域在两相邻原子之间，但价电子定域在键中这种形象的模拟（并非绝对真实的写照）基本上反映出这类分子中的成键情况，所以一个分子可写出一个合理的价键结构式。但是，在象苯这类不饱和的芳香烃分子中，运动着的 π 电子则完全不定域而扩展到整个分子中。在此情况下，将两原子间的单、双键等概念推广应用到这类分子时，办法之一就是提出电子"离域"，或分子的真实结构介于几个合理的价键结构之间，即



上式中的双向箭头即"共振"之意，共振论就是讨论这种不能以一个经典价键结构式进行描述的分子，最后形成为化学结构理论中的一个学派的。它应用多个结构式描述分子的单一结构，认为苯分子的真实结构是这几个经典结构式的平均或杂化，或者说是"共振"于几个"共振结构式"之间。这正象我们可以应用马和驴的形象来描述骡子的形象一样，认为骡子的形象是马和驴二者形象的平均或杂化，或者说是"共振"于马和驴这两个形象之间。这就是共振论的表达形式。由此可见，所谓"共振"绝不是说"分子中的价电子或价键在共振结构式之间来回振荡"，也不是说"一个化合物分子可以象互变异构那样，一会儿变成这种共振结构，一会儿又变成另一种共振结构"，从前有人这样说，那只不过是对共振论的歪曲罢了。

2. 线性变分法和共振论

设某体系的Schrödinger方程为

$$H\psi=E\psi$$

以ψ^*乘上式两边得到：

$$\psi^*H\psi=\psi^*E\psi$$

以微体积$d\tau$乘上式两边并积分，得到：

$$\int\psi^* H\psi d\tau=\int\psi^* E\psi d\tau=E\int|\psi|^2 d\tau$$

体系的能量E是常数，所以可从积分符号里提出来。故由上式得到：

$$E=\frac{\int\psi^* H\psi d\tau}{\int|\psi|^2 d\tau}$$

由此可求得相当于每一ψ_i的E_i，其中相当于体系的基态ψ_0的最低能量为：

$$E_0=\frac{\int\psi^*_0 H\psi_0 d\tau}{\int|\psi_0|^2 d\tau}$$

Schrödinger 方程式中的ψ，只有对于最简单的几个体系才能精确地求解。对于较复杂的体系就必须用近似的方法来求解，在这些近似法中，最常用的一种叫做变分法。它的原理可以简单说明如下：

任意选定一个合于状态函数条件的函数ψ，则其所对应的能量为：

$$\varepsilon=\frac{\int\psi^* H\psi d\tau}{\int|\psi|^2 d\tau}$$

那么根据变分定理，ε的数值一定要比体系基态所对应的最低能量E_0来得大。任意选择函数ψ_0、ψ_1、ψ_2……ψ_i求得相应的ε_0、ε_1、ε_2……ε_i，在这些ε中最小的数值ε_0一定最接近于E_0，这个ε_0就被认为是体系的基态的近似能量，而与ε_0相对应的ψ_0就被认为是体系的近似基态函数。

通常我们选择函数ψ时，使它包含若干参数C_1、C_2、C_3……，那么由上式求得的ε将是这些参数的函数，即：

$$\varepsilon=\varepsilon\ (C_1, C_2, C_3\cdots\cdots)$$

令ε对C_1、C_2、C_3……等作偏微分，并使之等于零，即：

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_1}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_2}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_3}=\cdots\cdots=0$$

则可求得 ε 最小时，C_1、C_2、C_3……应采取哪些数值。

指定函数 ϕ 时，可以采取已知函数的线性组合的形式，即

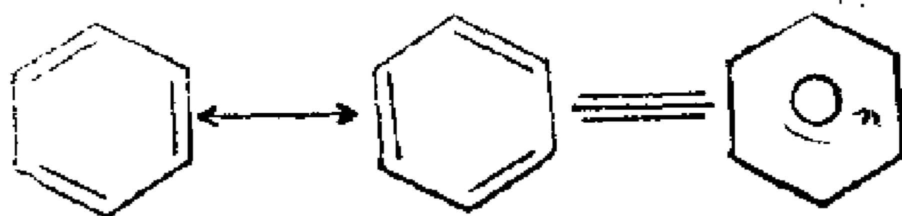
$$\psi=C_1\phi_1+C_2\phi_2+\cdots\cdots$$

式中 ϕ_1、ϕ_2……是任意指定的函数，常被称为试探函数，C_1，C_2……等是参数。如果变分函数采取线性组合的形式，那么这种变分法就叫做线性变分法。

经过变分法确定了参数C_1、C_2……以后，函数ψ就可以粗略地表示体系的近似状态，但是函数ϕ_1、ϕ_2……等都是任意指定的，它们并不是体系的近似状态。那么，应该选择什么函数作为我们的变分函数呢？它应该包含多少个参数呢？原则上只要满足状态函数的一般条件的任何函数都是可以的，但实际上选择变分函数的形式与计算手续的繁简和所得结果的优劣都很有关系，至于参数的多寡，一般地讲，参数愈多结果愈好，但计算也愈麻烦。在研究分子结构时，当选择分子中原子轨道（试探函数）的线性组合作为变分函数时，这就是著名的LCAO分子轨道法（详见第四章）。当选择分子的经典价键结构（试探函数）的线性组合作为变分函数时，这就是我们所讨论的共振论。由此可见，线性变分法乃是共振论和分子轨道理论的共同策源地，而变分函数的选择则是这两个理论的重要分水岭。

线性变分法的数学运算在形式上与经典力学谐振子共振的结果类似，“共振”一词本系从此借用过来。当选取对应于两个 Kekule 式的波函数ϕ_1和ϕ_2作为线性组合的试探函

数时，那么，描述苯分子的波函数为$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$，系数$C_1$、$C_2$通过$\psi$对应于最低能量求得。实际上，两个Kekule式对称性相同且能量相等，所以$C_1/C_2 = 1$。因此，在此近似下的最优波函数将是ϕ_1和ϕ_2的简单加和，于是共振论就把基态苯的结构近似地简称为在两个Kekule式结构之间"共振"，形象地表示为



由于苯的结构是在两个单双键交替的经典结构式之间"共振"，因此六个键完全等同，其结构也可用一内划圆圈的六边形描写。当试探函数（经典价键结构式）采用更多的数学项时，变分法告诉我们，从能量极小值求得的能量总是更低些。习惯上，人们说分子在更多的结构式之间"共振"，从而使分子愈趋于稳定或者说"共振"盈得了能量。实际上，分子的结构是客观存在的，只不过用来描述分子结构的波函数随着试探函数的增加而更能接近反映客观实际而已。

可以认为，所谓分子系"共振"于经典结构式之间，仅是量子化学中价键近似法的一种形象化语言。与人们借用"轨道"、"自旋"等词汇形象地描述原子或分子中电子运动相似。但应指出，线性变分法和线性变分函数是有深刻的含意和明显的近似性质的。无论价键结构在"共振"，或为了避免误会，说它们进行"杂化"、"杂成"，甚至说真实波函数是几个波函数的"状态"迭加，看来都是从确与所讨论分子的结构

有一定关联的结构式出发，由参与组合的波函数在一些特定的区域产生较大程度的电子云重迭，从而逐步向真实的电子云分布接近，这正是从简单片面的认识到比较正确比较全面的认识的深化过程，应该说是合乎辩证唯物论的认识论的。

事实上，相应于经典结构式的直观模型为线性变分法提供重要的数学项。对共轭烃和芳香烃已做出很多近似计算，其结果与实验符合得很好。从苯的计算知道，随着选取的试探函数的增加，计算得到的能量是递降的，且多用一个Kekule式计算时能量降低得很多，而增加三个Dewar式后能量确有降低，但降低得不多。这说明选取试探函数确实大有考究。选取符合一般价键规则，而又基本符合"共振规则"的经典结构式——共振结构，将较快地接近真实状态，极大地减少我们计算的工作量，这证明共振结构式必定在不同程度上反映着分子中的电子云分布。因此，五十年代初苏联学者们认为共振论是把有机化学的理论还原为量子力学，"共振"概念是假借量子力学进行投机，曲解量子力学等等，这些都是站不住脚的。

3．共振规则

（1）所有的共振结构式必须是真正的Lewis式，即必须符合一般价键规则，例如"五价碳"是不允许的。

（2）共振结构式中各原子核的位置必须保持不变。

（3）参予共振的所有原子应当（或几乎）共平面。

（4）描述同一分子的所有的共振结构式必须具有相同数目（或零个）不成对电子。

（5）实际分子的能量低于相应于最稳定共振结构式的能量，其差值即为"共振能"。

（6）各共振结构对真实分子结构贡献的大小与它们的稳定性成正比。能量相等的共振结构对真实分子结构的贡献亦相等。那么怎样判断共振结构的稳定性呢？

(a) 有较多C—C共价键者，其稳定性较大。例如：



$$CH_2=CH-CH=CH_2 > \overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-\overset{\ominus}{C}H_2$$

前者有五个C—C共价键，而后者只有四个C—C共价键，故前者比后者稳定。

(b) 当共振结构中的电荷分离增大时，则其稳定性下降。当同号电荷相邻时，则极不稳定。

(c) 负电荷位于电负性较大的原子时，则该结构稳定。正电荷位于电负性较大的原子时，则不稳定。

(d) 含有长键和变形键等的共振结构不稳定。

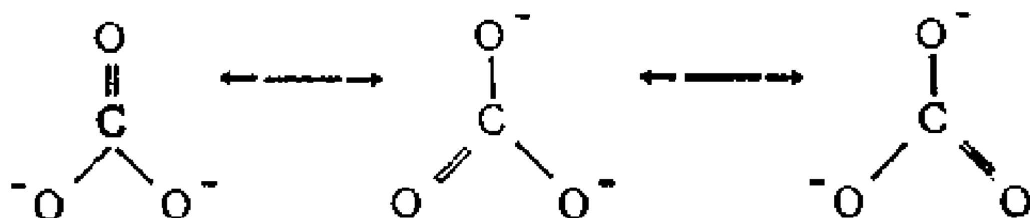
（7）在其它条件相同时，对于共振分子写出的主要共振结构式的数目越多，则共振能越大，分子也越稳定。

（8）最强烈的共振见于两个能量相等（或几乎相等）的共振结构之间。

4. 共振论在有机化学中的应用

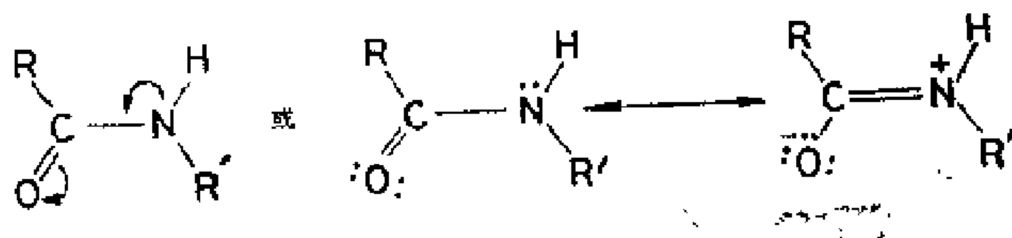
（1）研究分子的几何构型

例如，碳酸根的共振结构为：



由此可见，碳酸根中的三个碳—氧键是等同的，三者的键长均略大于正常的 $>C=O$ 键长，整个分子呈平面正三角形结构。

再如，对于蛋白质的一个重要结构因素酰胺基，共振论认为，仅用一个普通经典结构式来描写是不够的，实际情况应该是：



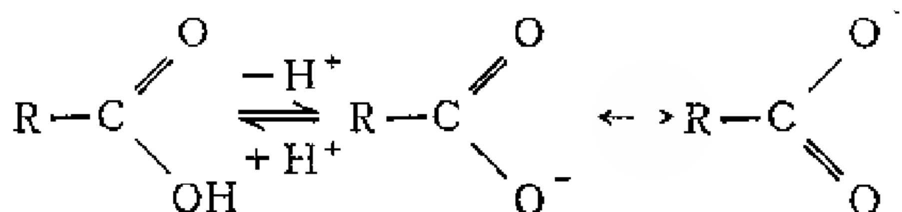
Pauling根据上述多肽链中酰胺基C—N键含有双键成分这一特点，于1950年首次提出纤维状蛋白质分子以α—螺旋体的形式排布，随后即被实验所证实。这是共振论应用于分子几何学的一个十分成功的例子。

（2）估计分子的稳定性

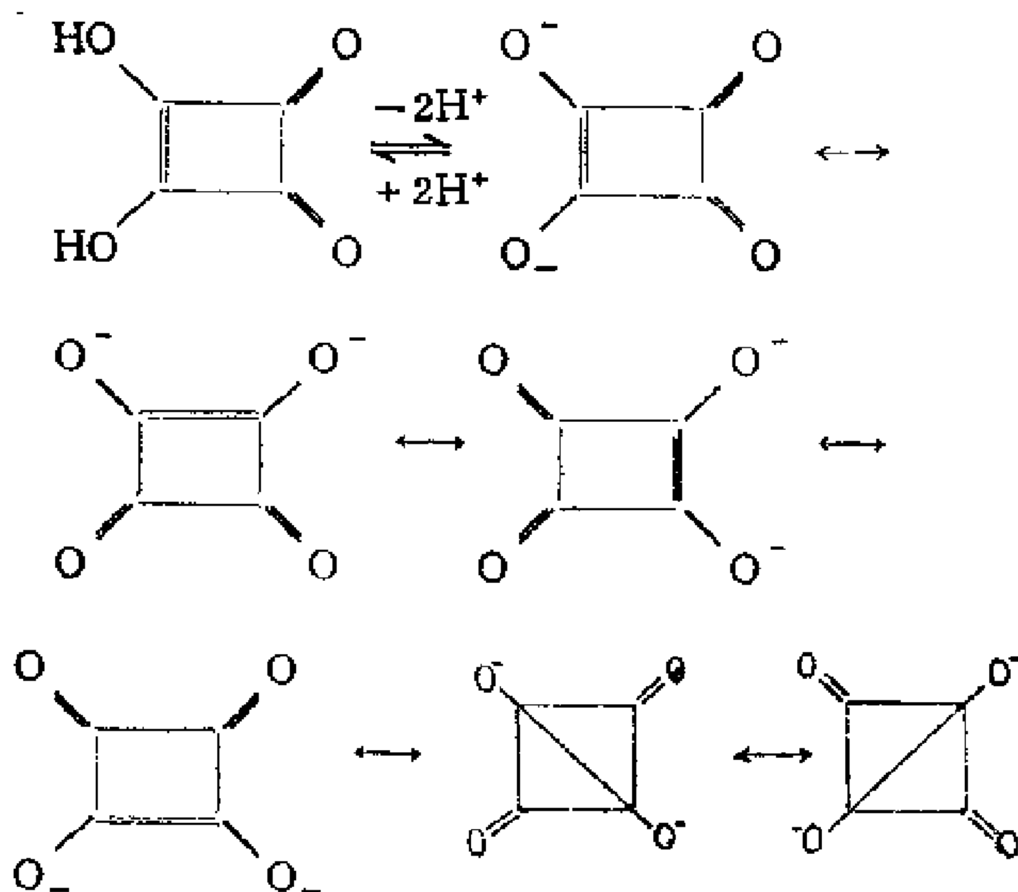
可以写出符合共振规则的共振结构式的数目愈多，则该分子的稳定性就愈大。

（3）研究化学平衡

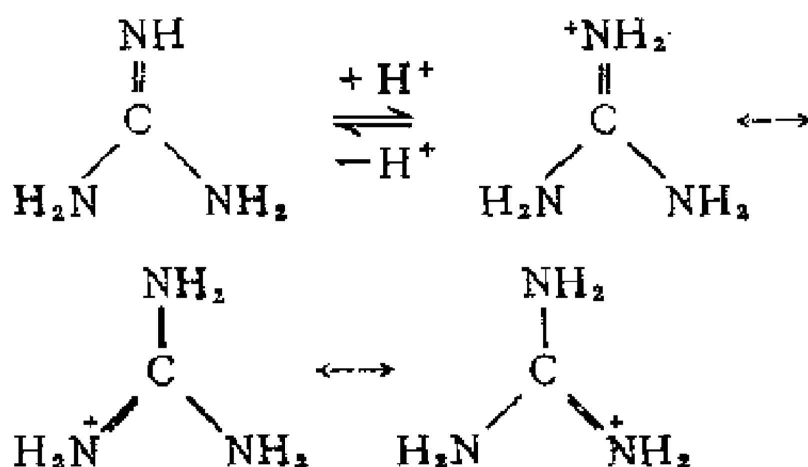
例如：$R—OH \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} R—O^-$ 醇根（共轭碱）只能写出一种共振结构，故很不稳定，因而醇几乎无酸性。



羧酸根（共轭碱）可写出两种共振结构，故比较稳定，因而羧酸的酸性比较强。



该酸根（共轭碱）可以写出六种共振结构，故非常稳定，因而该酸的酸性很强，相当于硫酸的酸性。

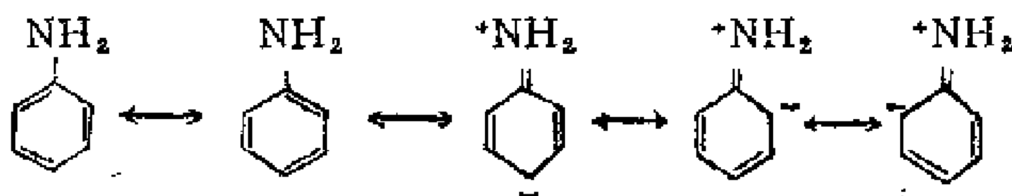


胍的共轭酸可以写出三种共振结构，故它相当稳定，因

而胍具有强碱性。

（4）估计分子的反应活性

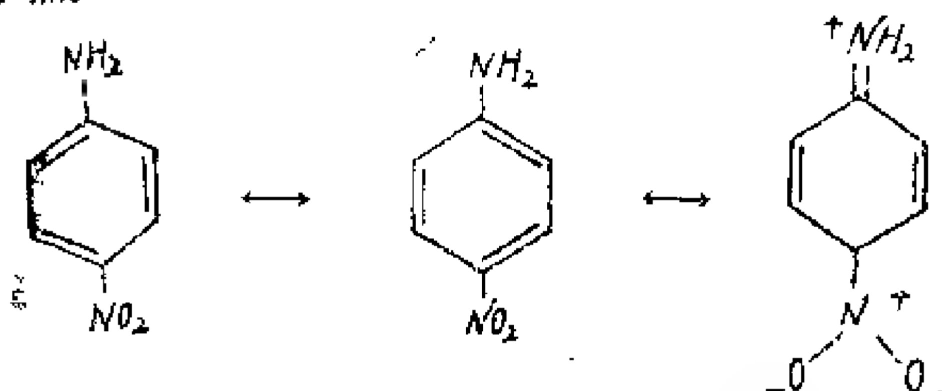
例如苯胺的共振结构为：



从后三个共振结构的电荷分布可以看出，亲电取代反应必然发生在邻对位。

（5）阐明分子的偶极矩

例如对硝基苯胺的偶极矩大于苯胺和硝基苯的偶极矩之和，似乎很难理解，看一下对硝基苯胺的共振结构，就可一目了然。



由末一个共振结构的电荷分布即可看出，对硝基苯胺的偶极矩特殊地大是完全可以理解的。

共振论在有机化学中的应用还有许多，共振结构在美欧有机化学书中比比皆是，共振能的应用也十分普遍，在此不一一赘述。

5. 须要澄清的几个问题

（1）共振和互变异构有何不同？

量子力学"共振"与互变异构、价键异构有着本质的不同，二者之间存在一条不可逾越的鸿沟。Pauling 后来是这样讲的："用不太严谨的说法，就是互变异构物是两种具有不同构型的分子的混合物；但在一种表现有电子共振的物质中，一般说来它的所有分子都具有相同的构型和结构。"由此可见，Pauling 认为在量子力学"共振"的体系中，仍只有一种分子客观存在。对此，现用图 3—15来加以说明。反应a、b、c、d 表示异构，原则上可以分离出异构体A、B，反应具有正活化能。e、f 是"共振"，存在一种分子，可用共振结构式的"共振"描述，具有正共振能。

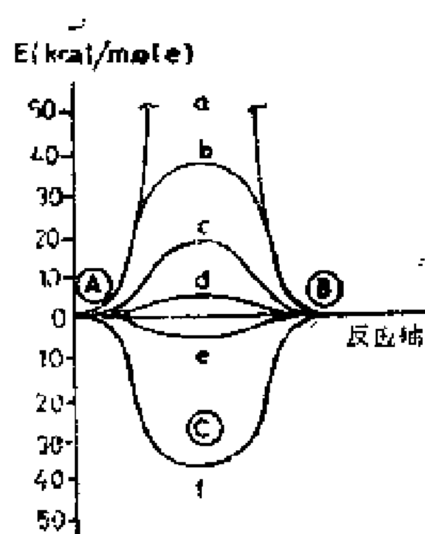
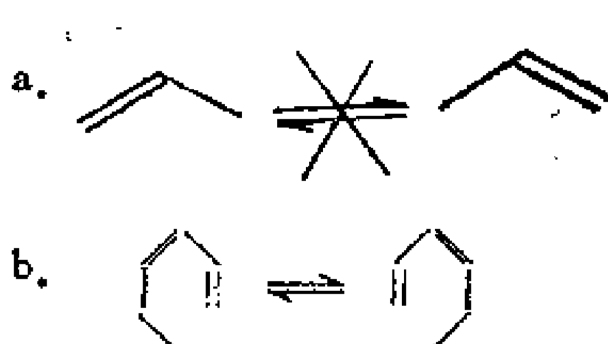
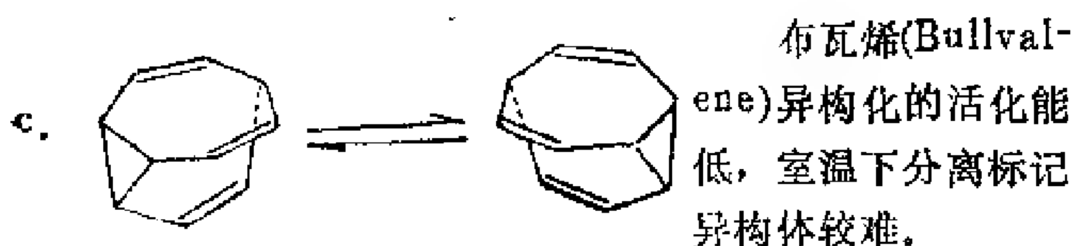


图 3—15　共振和互变异构的区别示意图

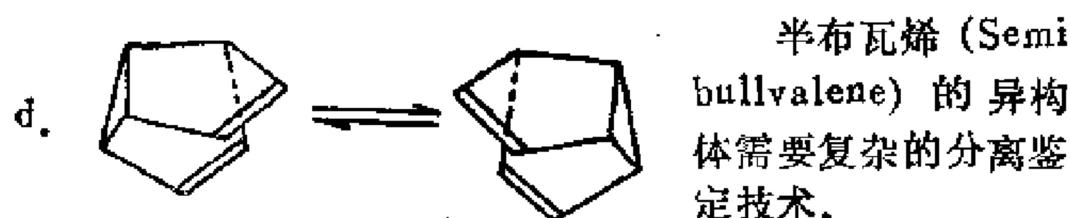


丙烯异构化所需活化能太高（750千卡/克分子）反应尚未实现。

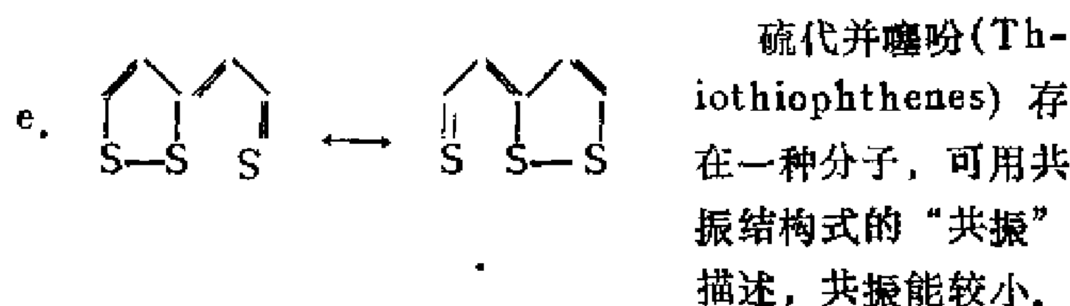
1，3 戊二烯异构化已在高温下实现。



布瓦烯(Bullvalene)异构化的活化能低，室温下分离标记异构体较难。



半布瓦烯 (Semibullvalene) 的异构体需要复杂的分离鉴定技术。



硫代并噻吩(Thiothiophthenes) 存在一种分子，可用共振结构式的“共振”描述，共振能较小。



与 e 相似，唯共振能较大。

由此可见，异构是在真实分子间进行，反应要越过因能量高而不稳定的中间过渡态。而在共振结构式之间“共振”，最终反映的是最低能量的真实分子 C。正活化能和正共振能之间是量变到质变的不连续过渡，其间横跨着一条明显的分界线。

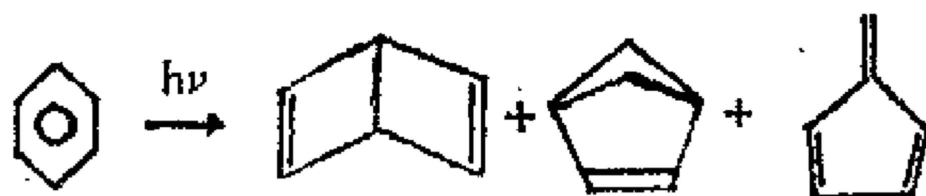
（2）共振结构的真实性如何？

Pauling 在1960年说：“一种在两个或两个以上的价键结构之间发生共振的物质里，具备这些结构所赋予的构型和性质的分子是不存在的。共振杂化物的组成结构在这个意义上是没有真实性的。”这就是说，共振结构式并不代表基态

分子的瞬时结构。但是，这并不排斥当处于强有力的外界条件下，在受激发时或在化学反应过程中，分子有可能逼近某些共振结构式。

诚然，在基态时，苯分子呈平面正六角形构型，六个π电子完全公共化。但在特殊情况下，这些π电子就有可能两两配对形成非均匀化的电子云分布，这就是电子的定域化作用。

众所周知，从1962年开始，一系列与 Dewar 式苯相似的化合物已合成出来，Ladendurg式苯和Hückel式苯也一一问世，极大地开阔了我们的眼界。这些苯的价键异构体都出自光化学反应。例如，可以从液苯直接转化为Dewar式苯，Hückel式苯和富烯：



由此可见，苯的离域结构与定域结构可以在一定条件下相互转换，已为丰富的实践所证明。因而某些（不是所有的）共振结构接近分子的激发态，这个问题尚值得进一步探讨。

（3）关于共振结构式数目太多的问题

苯可写出5个符合共振规则的共振结构式；萘可有42个共振结构式；而蒽可有329个共振结构式，由此可见，当分子中的原子数目增加时，它的共振结构式的数目急剧增加，即基于电子配对的共振结构式的数目可能很大，因而有人认为共振论之所谓"简便"实则繁琐。其实，共振论与一般价键法又有所不同，它只顾及对共振能贡献大的主要项。若多于两

个共振结构式参予组合，则能量非常高的数学项因提供的共振能太小可以忽略不计。例如，苯主要考虑两个Kekule式，而三个Dewar式可以忽略。对于萘，考虑以下三个式子就够了，当然，前两者的贡献相同而又有别于后者，至于其余39个共振结构式均可忽略。



6．共振论的功与过

综上所述，共振能这个概念是有意义的，共振论具有一定的科学价值。然而，随着实验数据的积累，使人们清楚地认识到：象任何一个处于一定历史条件下的学说一样，共振论也具有局限性，而不是化学结构理论中的完善理论。因此，一分为二地对待共振论才是正确的态度。

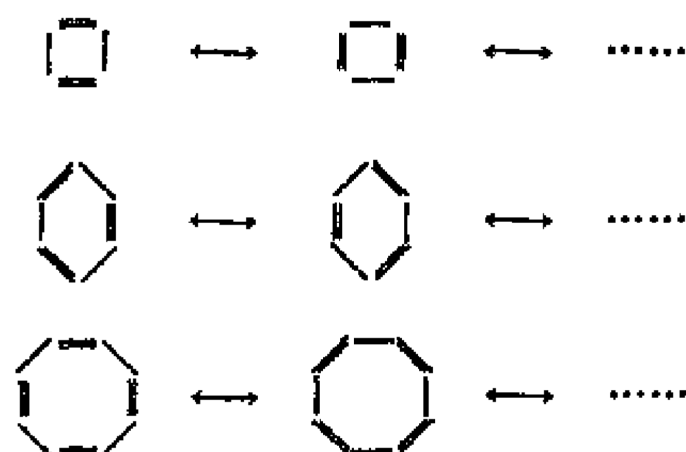
不容否认，共振论既突破了бутлеров描写分子限用一个结构式的旧框框，又维护了分子结构的单一性，并通过共振结构式的直观模型和几何空间构型，共振能和原子半径等对比分析，在认识物质的结构和结构与性能的关系方面，确实把古典化学结构理论向前推进一步，曾在结构化学的历史上起过积极的作用，成为价键理论在发展过程中极其自然的一个历史阶段。

我们知道，研究分子和固体结构一直存在着两种不同的近似处理方法。分子轨道理论采用分子轨道、能级和能带等“物理语言”和概念，在解释物质的电磁性质和单个电子的行为(如光谱等)时表现出极大的优越性。价键理论采用的是成键电子、键长、键角、杂化和“共振”等可称之为“化学语

言”和概念，与化学的经验和传统紧密相连，在解释分子的几何空间构型和电子的集体行为（如键能的估算等）时比较实用。前者近年来发展迅速，后者亦未完全过时。

正如 Pauling 自己所强调的那样，共振论是比较简单粗糙的定性理论，大部分结果从化学经验推论而出。现在看来，共振论的预见本领，就其深度和广度而言，都比不上飞跃发展的分子轨道理论。一个典型的例子就是利用共振稳定作用解释 $(CH)_n$ 型平面碳环体系的“4n + 2 规则”，共振论无能为力，它将做出错误的判断。

例如，$(CH)_n$ 的最初几个分子为



根据对苯的分析，共振论毫不含糊地预言环丁二烯和环辛四烯具有相当的共振能。只有自洽场分子轨道法计算，才能得出环丁二烯和平面型环辛四烯具有负共振能，因此是反芳香性的，这一结论与实验结果是吻合的。

此外，在激发态中，共振论只能慎重应用。共振结构的数目虽能做某些删减，但计算的工作量依然很大。而在大型电子计算机的使用上也不象分子轨道法那样得心应手。故共振论在化学结构理论中已成为一个落伍者也是很自然的。

以上就是我们对共振论的功与过所做出的实事求是的评价。

六、价键理论的局限性

“真理是时间的宠儿”，实践是检验真理的唯一标准。随着时间的推移，价键理论在一系列新的实验事实面前接连碰壁，因而越来越明显地暴露出它的局限性。

在氧原子中含有两个未成对的电子，按照价键理论即电子配对法，则氧分子是应该以双键结合起来的。如果氧分子的结构真是这样，那么它所含有的电子应该是成对的。也就是说，氧分子应该是抗磁性分子。但从研究氧分子的光谱中知道，它含有两个自旋平行的电子，而根据磁化率的测定，也证明它是顺磁性的。价键理论在解释其它顺磁性分子如：一氧化氮分子（NO）、硼分子（B_2）、碳分子（C_2）和氧分子离子（O_2^+）、氮分子离子（N_2^+）时也都遇到了类似的情况。这就使价键理论的威望开始下降。

价键理论在解释为数众多的有机共轭分子时，遇到了更大的困难。为了使价键理论摆脱困境，在Robinson和Ingold等提出中介论的基础上，Pauling以“论化学键的本质”为题在1931—1933年间一连发表了七篇文章，提出了完整的“共振论”理论。如上所述，“共振论”虽然能够对某些共轭分子做出一些解释，但只是相当粗糙地阐明了共轭分子的真实结构。

后来，Волькенштейн 等人提出了用弯箭头表示的电子转移理论来说明共轭分子的结构和性质。这种理论以电子

转移为根据，虽然能定性地说明一些共轭分子的结构和性质，但是它对许多共轭分子，尤其是芳香分子不能做出满意的解释，因为在许多情况下，弯箭头究竟应该指向何方，具有很大的任意性，直观上很难判定。在这些情况下，即使做了解释，也只能是牵强附会，不能自圆其说。例如，他在讲苯的结构时，再三强调在苯分子中并不存在真正的单键和双键，苯的 Kekule 结构式中的单键和双键只是形式而已。接着，他在解释苯的一元衍生物的取代定位规律时，竟把苯的 Kekule 结构式中的事实上并不存在的单键和双键作为依据，用一些弯箭头在其上弯来弯去(详见图3—16)，企图以此

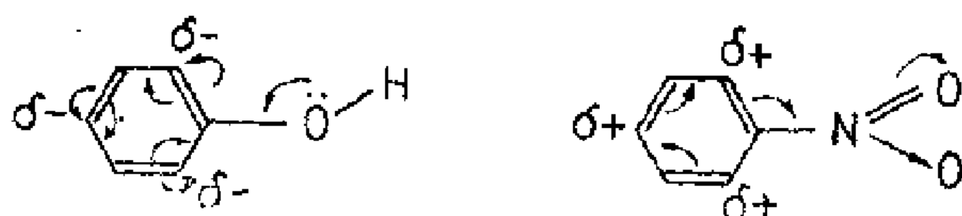


图 3—16　价键理论对取代规律的图解

来说明问题。这种前后矛盾的说理方法在逻辑上是混乱的，在理论上是站不住脚的。

价键理论也未能对超共轭效应做出令人满意的解释。就是价键理论中最富有说服力而引人入胜的原子轨道杂化理论的真实性也被新的实验事实所否定。例如，在甲烷分子中，按照原子轨道杂化理论，每一个成键电子对都定域在碳原子和氢原子之间，形成四个能量均等的碳氢键，这样甲烷分子中的电子能级就只能是唯一的一个四重简并的能级；而光电子能谱的实验结果却指出：甲烷分子具有高、低不同的两个能级，一个是较高的三重简并的能级（－12.7～－16电子伏特），另一个是较低的非简并的能级（－23电子伏特）。由

此可见，实际上，原子轨道并未真正杂化，甲烷分子中的价电子并不是真正定域在某两个原子之间。

综上所述，价键理论创立以后，发展很快，在化学发展史上曾立下了不朽的功勋，做出过较大的贡献，由于在一系列新的实验事实面前接连碰壁，其局限性越来越明显地暴露出来。但是，因为价键理论具有简单明了、表观性强和易于学习掌握等优点，虽然有些粗糙，不甚严格，但也堪称得心应手，极为便利。因此，价键理论至今仍不失为广泛应用的化学键理论之一。

第 四 章
分子轨道理论

如前一章所述，价键理论能对许多化学现象做出满意的解释，并具有简单明了、表观性强和易于学习掌握等优点，因而在化学领域中发展较早，应用较广。但是，由于价键理论只着眼于分子中相邻两原子间的相互作用，忽视分子中全部原子间的相互关联，也就是说，强调局部而忽略全局，在一定程度上带有片面性；而分子轨道理论（又称分子轨道法）则着眼于分子整体，考虑分子中全部原子间的相互作用，因而能更全面更深刻更正确地反映分子中化学键的本质。许多用价键理论无法解释的化学现象，用分子轨道理论都能得到令人满意的解释，故分子轨道理论近几年来发展很快，在有机化学中的应用越来越广[7][19]。下面就介绍分子轨道理论的创立、发展和突破；分子轨道理论的基本要点；并把分子轨道理论和价键理论进行对比分析，指出原子核在成键过程中的主导作用，提出决定和影响成键效应的四个因子，从中做出对这两个理论的评价。

一、分子轨道理论的创立、发展和突破

1928～1929年，Hund和Mulliken首先用量子力学成功

地处理了氢分子离子（H_2^+）。他们所建立的氢分子离子的Schrödinger方程的算符形式为：

$$H\psi = E\psi$$

在此本征方程中，H为氢分子离子的Hamilton算符，ψ和E各为氢分子离子的波函数和能量。他们用变分法解之，得到：

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \qquad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}(\phi_a + \phi_b)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}(\phi_a - \phi_b)$$

E_1和E_2是两核之间距离R的函数，通过对积分值的具体计算，可以画出能量曲线，如图4—1所示：

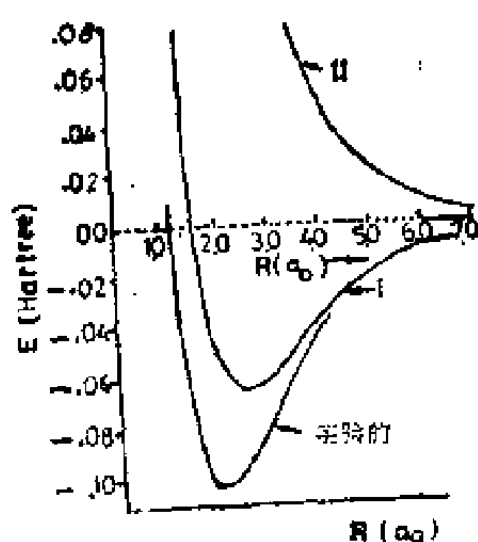


图4—1　氢分子离子的能量曲线

由图4—1可以看出：

（1）与$\psi_1 = C_1(\phi_a + \phi_b)$相适应的能量曲线$E_1$有一最低点，这就说明了氢原子（H）和氢离子（$H^+$）能结合成氢分子离子（$H_2^+$）的原因。

（2）计算而得的能量曲线E_1的形状和从实验得到的能量曲线的形状相似，这说明上述处理氢分子离子的方法基本上是正确的。

（3）与$\psi_2=C_1'(\phi_a-\phi_b)$相适应的能量曲线$E_2$没有最低点，所以在$\psi_2$状态的氢分子离子是极不稳定的，它将自动地离解为氢原子（H）和氢离子(H^+)并放出能量，这种不稳定的状态叫做推斥态或排斥态。

把上述对氢分子离子的处理方法推广应用于其它分子，便产生了分子轨道理论。

正当价键理论盛行一时的时候，分子轨道理论却常常遭到冷遇。因为长期从事化学研究而形成职业偏见的化学家们对于用能级、轨道等带有物理色彩的研究方法感到有些格格不入。后来，当价键理论在解释氧(O_2)和一氧化氮（NO）等顺磁性分子遇到困难时，分子轨道理论却用价电子按照Hund规则填充等价分子轨道的观点轻而易举地成功地解决了这一难题。这就使分子轨道理论的地位有所提高。

在三十到四十年代，人们用分子轨道理论研究共轭分子尤其是芳香化合物分子的性质取得了惊人的成就。早在1931年，Hückel等人就开始用分子轨道理论研究共轭分子。他们发现：在单环共轭体系中，当π电子数等于（$4n+2$）时（$n=0，1，2\cdots\cdots$），所有的成键分子轨道全部被电子充满，而所有的反键分子轨道全部空着，这就产生了能量最低的闭壳层结构，正如同元素周期表中的惰性气体一样。因此，这类分子的π电子系统比一般的直链烯烃更稳定，不易发生加成反应而易发生取代反应，即具有所谓芳香性。这就是著名的($4n+2$)规则，也常称为Hückel规则。当π电子数等于$4n$时，则有两个电子分别填入两个等价的非键轨道，形成能量较高的开壳层结构——活泼的双自由基。因此，这类分子的π电子系统比一般的直链烯烃要活泼得多，这称为反芳香

性。于是，他们把共轭分子分为三类，即芳香性共轭分子、反芳香性共轭分子和非芳香性共轭分子。

在五十年代，人们围绕芳香化合物分子的化学活性做了许多工作，提出了一些行之有效的理论和方法。如静态理论——通过电荷密度的计算来考察分子的化学活性；动态理论——通过对反应过渡态的共轭能的计算来考察分子的化学活性；自由电子理论——通过最高填充轨道的能量的计算来考察分子的化学活性等。

在六十年代，分子轨道理论取得了长足的进展和重大的突破。1965年Woodward 和Hoffmann 等人以量子化学为武器，在人工全合成维生素 B_{12} 的丰富实践中，研究了大量的有机反应，从中总结出分子轨道对称性守恒原理。这是在量子化学和理论有机化学领域中非常重要的发现，对研究有机化学反应具有十分重大的意义。

这一原理开始是用福井谦一所提出的前线轨道理论来表述的。后来，Longuet — Higgins 等人根据反应物和生成物的轨道能级相关，提出了更具有严密的科学性的另一种表述方法：如果分子有某些对称元素，则分子波函数必须具有相应的对称性。若反应中的反应物，中间体和生成物有一共同对称元素，例如对称面或二重轴，于是体系的波函数必定自始至终对于这一对称元素显示同样的对称性质。因此，若反应物的波函数对于该对称元素是对称的，则过渡态和生成物的波函数对于该对称元素也必须是对称的。并且，这一结论也同样适用于个别分子轨道．在从反应物到生成物的过程中，我们改变原子的位置时，个别分子轨道必须连续变化；这样，我们可把反应物的个别分子轨道能级与生成物的个别

分子轨道能级关联起来。因此，这种表述方法又可称为能级相关理论。

1975年我国量子化学家唐敖庆教授用辩证唯物主义观点分析评价了国际上现今流行的关于分子轨道对称性守恒原理的各派理论，着眼于化学反应的全过程，创造性地发展了一套新的理论。他根据分子在化学反应中的运动图象，把原子间的相互作用表成反应坐标的函数，用分子轨道理论推导出电环化、环加成和σ键迁移反应的理论计算公式。从这些理论公式出发，可以计算分子轨道在反应全过程中的能级曲线，从而可以判断这些反应在加热或光照条件下究竟按哪种方式进行，对旋或顺旋，同面或异面等。他不但扩大了分子轨道对称性守恒原理的适用范围，而且还把这一理论从定性讨论阶段推进到半定量计算阶段[20]。

近几年来，在国际上由于大型电子计算机普遍投入使用，已经用各种分子轨道法对许许多多的比较复杂的有机化合物分子进行了计算，并将其大量计算结果整理出版[21]，有力地推动了其它学科的发展。目前，分子轨道理论在结构化学、有机化学、无机化学、生物化学、药物化学、催化反应及化学动力学中的应用越来越广泛。例如Dewar曾用分子轨道法解决了有机化学中的许多课题，如芳香化合物的取代定位规律等。Coulson、Hoffmann和福井谦一曾用分子轨道理论成功地解释了超共轭效应等[22]。同时，分子轨道法还是“分子设计”例如新药设计和新材料设计等的不可缺少的重要工具。由此可见，分子轨道理论越来越显示出强大的生命力，它的发展前途是无限美好的。

二、分子轨道理论的基本要点

1. 什么是分子轨道

分子中的每个电子都是在原子核和其余电子所组成的势场中运动，它的运动状态同样可以用波函数ψ来描述，这种在分子中的单个电子的状态函数就叫做分子轨道，这正象在原子中的单个电子的状态函数叫做原子轨道一样。二者不同的是：原子轨道是单中心的，电子云分布在一个原子核的周围；而分子轨道则是多中心的，电子云分布在两个或两个以上的原子核周围。电子在某一点周围小体积$d\tau$内出现的几率为$\psi^2 d\tau$；也就是说，在这一点周围的小体积内，电子出现的几率密度即电子云密度为ψ^2。分子中的电子云也可以用界面来表示，电子云的界面是一个等密度面，发现电子在此界面内的几率在90%以上；界面外的几率为10%以下，即界面所划出的区域以外，电子云的密度极其微小，可以忽略不计。因此，用界面图可以粗略地画出分子中电子云的分布图象。

2. 分子轨道的能级

每一个分子轨道ψ都有相应的能量E，例如第i个分子轨道ψ_i就有相应的能量E_i，E_i是第i个分子轨道上的电子在原子核和其余电子所构成的势场中运动的动能和势能之和，其数值约等于使该分子轨道中的一个电子完全脱离分子（即使分子电离）所需要的能量。各分子轨道所对应的能量通常称为分子轨道的能级。分子中每一分子轨道的能量乘上其中电子的数目，然后再加起来，得到的总和与分子的总能量大体

相等。

3. 电子在分子轨道中的填充

电子填充原子轨道时所遵循的 Pauli 原理、能量最低原理和 Hund 规则在电子填充分子轨道时全部适用。即每一分子轨道最多只能容纳两个电子，且其自旋方向必须相反；在不违背 Pauli 原理的前提下，分子中的电子将尽先占据能量最低的分子轨道；在两个以上电子填充等价的分子轨道时，它们必然尽可能多地占据不同的分子轨道，且其自旋方向必须相同。

4. LCAO分子轨道法

首先让我们来研究生活中的一个现象。当在一个广场上开大会时，在会场的各个不同的位置上安上了许多扩音喇叭，这些喇叭同时播放着同样的声音。可是当你走到喇叭甲附近时，就只能听到喇叭甲的声音，而听不到其它喇叭的声音，就好象其它喇叭都不存在似的。这是因为喇叭甲传出的声音与其它喇叭传入的声音大体相等，就好象声音既没有传出也没有传入一样，所以会产生上述音响效果。同理，当你走到喇叭乙附近时，又会只能听到喇叭乙的声音，而听不到喇叭甲和其它喇叭的声音，就好象这些喇叭也都不存在似的。也就是说，在哪个喇叭附近所听到的会场声音就近似地等于该喇叭所发出的声音。因此，整个会场上空的声音就等于各个喇叭所控制的区域的声音的总和。如果各个喇叭所控制的区域的大小是不同的，那么，它们各自对总声音的贡献也就不同。因此，就必须把控制区域大的喇叭乘上一个大的系数，控制区域小的喇叭乘上一个小的系数，然后再加和起来，即进行所谓线性组合，才能正确地求出整个会场上空的

总声音．换言之，会场的总声音可用各个喇叭所控制的区域的声音的线性组合来表示．

现在我们再回到分子轨道的问题中来．考虑中性分子中占据分子轨道$\psi\mu$的一个电子．在某瞬间当该电子靠近原子核 i（即第i个原子核）时，这个区域的势场，主要产生于原子核 i 及近旁的其它电子．由于分子是中性的，故该电子同其它原子核 j（指除了第 i 个原子核以外的全部其余的原子核）之间的吸引，几乎将被该电子与 j 核周围诸电子之间的排斥所抵销．因此，该电子在此瞬间运动，犹如分子中不存在其它原子似的，故分子轨道 $\psi\mu$ 在核 i 附近必近似于原子 i 的轨道ϕ_i．由此可以推论：$\psi\mu$在每一原子核 j 的附近，也必近似该原子的轨道ϕ_j，因为每一原子轨道都只在其所属原子核附近有较大的值．因此，分子轨道$\psi\mu$可用组成它的原子轨道的线性组合来表示．即在组成分子轨道$\psi\mu$的各个原子轨道 ϕ_j 的前边分别乘上或正或负或大或小的系数 C_j，然后再加和起来，即可代表分子轨道$\psi\mu$．即 $\psi\mu = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + \cdots\cdots$，上式中各原子轨道$\phi_1$，$\phi_2$，$\phi_3$……等的系数 C_1, C_2，C_3……等可用数学方法或其它方法求出．为什么原子轨道线性组合的系数 C_1, C_2, C_3……等既可以为正，又可以为负呢？这是由原子中电子波的相位所决定的。假如我们在平静的池塘水面上放一片树叶，然后在其左侧附近投下一个石块，当水波传到树叶处时，树叶即上下振动起来．如果我们在树叶的左侧和右侧附近同时都投下石块，那么一种可能是：甲波使树叶向上振动的同时，乙波也使它向上振动，于是树叶就更加强烈地向上振动，这时我们说二个波的相位相同，因而它们互相加强；而另一种可能是：当甲波使树叶向上

振动时，恰逢乙波使它向下振动，于是树叶就减弱振动或者干脆原地不动，这时我们说二个波的相位相反，因而它们互相削弱或抵销。C_1，C_2，C_3……等系数的正和负就是代表原子中电子波的两种相反的相位。所以它们既可以为正，又可以为负，并且正与负只有相对意义，而无绝对意义。经验指出：由n个原子轨道恰好可以组合成n个分子轨道，这种把个别分子轨道写作原子轨道线性组合的近似方法称为LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) MO (Molecular Orbital) 近似法，也叫做LCAO分子轨道法[23]。

5. 分子轨道按成键性能的分类

按照LCAO分子轨道法，两个氢原子的1s轨道可以线性组合成两个分子轨道。氢的分子轨道表达式如下：

$$\psi_1=C_1(\phi_a+\phi_b)$$

$$\psi_2=C_2(\phi_a-\phi_b)$$

其能级图如图4—2所示：

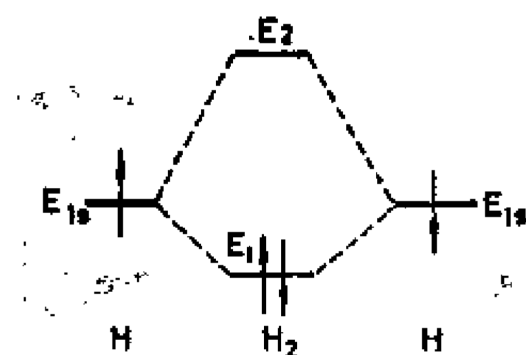


图4—2　H_2分子轨道能级图

上式中ψ_1和ψ_2代表氢分子的两个分子轨道，ϕ_a和ϕ_b则分别代表氢原子a和b的1s原子轨道。C_1和C_2分别是原子轨道ϕ_a和ϕ_b的归一化系数。在图4—2中，两端表示两个氢原子1s轨道的能级。中间表示形成氢分子后所产生的分子轨道能级。由图中可见，在两个氢原子形成氢分子的过程中，两个电子从氢原子的1s轨道转入氢分子的分

子轨道ψ_1时，体系的能量大大降低，这就是氢分子稳定的原因。由于分子轨道ψ_1有促使两个氢原子间形成共价键的作用（因其能级比原子轨道能级低），故ψ_1称为成键轨道。相反，两个电子若进入与能级E_2相对应的分子轨道ψ_2时，氢分子的能量比原来两个氢原子的能量高，这样，氢分子就不稳定并自动离解为两个氢原子，故称ψ_2为反键轨道。成键轨道和反键轨道的电子云密度可通过下式计算：

$$\psi_1^2 = C_1^2(\phi_a + \phi_b)^2 = C_1^2(\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b)$$

$$\psi_2^2 = C_2^2(\phi_a - \phi_b)^2 = C_2^2(\phi_a^2 + \phi_b^2 - 2\phi_a\phi_b)$$

由上式可知，在成键轨道ψ_1中，电子云密度比两个氢原子1s轨道的电子云密度之和还大得多，而反键轨道ψ_2的电子云密度比两个氢原子1s轨道的电子云密度之和要小得多。两者的电子云密度如图4—3所示。

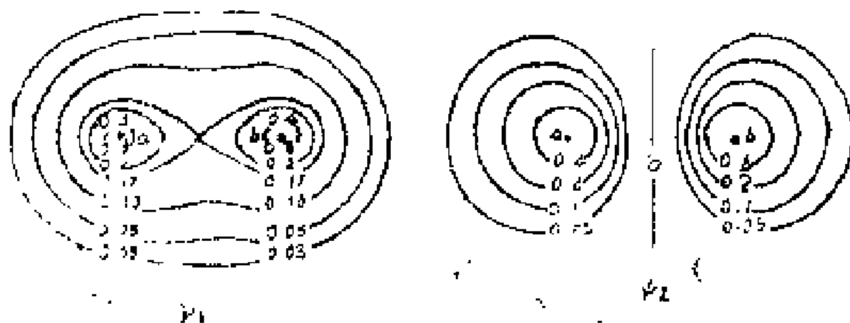


图4—3　成键轨道和反键轨道的电子云密度

图中各曲线是当轨道上只填入一个电子时的电子云等密度曲线，曲线上的数字即$|\psi|^2$数值。完整的空间图形是沿着键轴（即核间连线）旋转一周构成的图形。从图中可看到，ψ_1轨道的电子云密集于两核间，由于它们对核的吸引，而把两核联系在一起。与此相反，ψ_2轨道的电子云远离核间，大

部分集中于两核外侧，它们从两核外侧对核吸引，加上两核间的斥力，促使两核趋向于分离。可见，从分子轨道理论看来，原子间共价键的形成是由于电子转入成键的分子轨道的结果。

当一个氢原子（$1s^1$）和一个氟原子（$1s^2 2s^2 2p^5$）化合生成氟化氢分子时，氟原子中1s—电子和2s—电子的能量都比氢原子1s—电子的能量低得多，只有氟原子中2p—电子（如$2p_x$）的能量和氢原子1s—电子的能量相接近，因而可以成键。这就是说氟原子的内层电子既不起成键的作用，也不起破坏键的作用，在分子中它们所在轨道的能级和原来原子轨道的能级相等，这样的分子轨道叫做非键轨道。原子中的未共用电子对和自由基分子中的未成对电子所占据的分子轨道同样也都是非键轨道。

6. 原子轨道组合成分子轨道的条件

量子化学指出：参与成键的原子轨道的能量相差很大时，是不能形成有效的共价键的。如果形成有效的共价键，则原子轨道的能量必须近似，这就是能量近似条件。当两个原子各沿着x轴方向相互接近时，由于$2p_y$和$2p_z$轨道之间没有重迭区域，所以不能组成分子轨道。而s轨道和$2p_x$轨道之间只要能量接近，即能相互组成分子轨道。当两个原子核的间距缩短到一定距离时，它们的原子轨道相互之间重迭的程度最大，构成的共价键也最牢固，这称为轨道最大重迭条件。然而，在有些情况下，重迭区域虽然不小，但成键效果并不好。例如当两个原子各沿x轴方向接近时，s或p_x轨道与p_y或p_z轨道重迭时就是如此。详见图4—4。

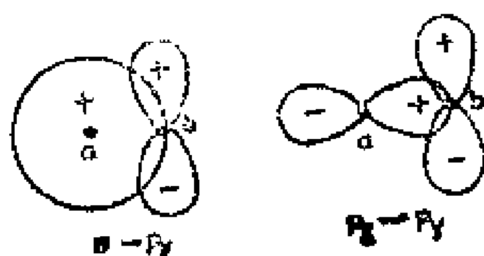


图 4—4 对称性不同的原子轨道的重迭

这是由于原子轨道ψ是用其角度分布函数Y来近似代表的，它在不同图形区域内具有不同的符号。当s轨道和p_x轨道沿键轴旋转180°时，形状和符号都不变，故s轨道和p_x轨道对键轴为对称的；而当p_y和p_z轨道沿键轴旋转180°时，形状不变，但符号相反，故p_y和p_z轨道对键轴为反对称的。因为s或p_x轨道和p_y或p_z轨道分别具有对称和反对称这两种不同的对称性质，所以当两个原子各沿x轴方向接近时，s或p_x轨道与p_y或p_z轨道重迭时，就不会有效地组合成分子轨道而成键，因此，可得出结论：只有对称性相同的原子轨道才能组成分子轨道，这叫做对称性条件。实际上，在各原子轨道有效地组合成分子轨道而成键的三个条件中，对称性条件是首要的，往往根据原子轨道对一些对称元素（例如对称轴和对称面等）的对称性是相同还是不同，即可立即判断这些原子轨道能否进行组合，其它两个条件只不过是决定组合的效率问题。

7. 分子轨道按对称性的分类

根据对称性，可将分子轨道加以分类。如以x轴为键轴，已知s轨道和p_x轨道对键轴呈圆柱型对称，即沿键轴旋转任何角度，它们的形状和符号都不变，因此它们之间沿键轴相互接近而组成的分子轨道，如s—s，s—p_x，p_x—p_x等，仍保留对键轴的圆柱型对称，这种分子轨道称为σ轨道。p_z和p_y轨道分别对包含键轴的xy和xz平面呈反对称，它们之间形成分子轨道时，如p_y—p_y，p_z—p_z，还保留着这种对称

性，我们称之为π轨道。π轨道的特征是电子云集中在键轴的上面和下面，通过键轴的水平面，可以把电子云分成两半，一半在平面上边，一半在平面下边。这种把原子轨道或分子轨道中具有相反符号的部分分割开来的平面或曲面称为原子轨道或分子轨道的节面。除此之外，当两个d轨道（如两个d_{yz}轨道）面对面地重迭时，可以产生具有两个通过键轴的节面的分子轨道，它对这两个节面都呈反对称，这种分子轨道称为δ轨道，一般不太常见。在分子轨道中，被节面分割开的具有相反符号的各部分之间具有较大的排斥作用。分子轨道的节面数目越多，这种排斥作用就越大，因面能量就越高。由于δ轨道有两个节面，π轨道有一个节面，而σ轨道没有节面，故δ轨道一般要比π轨道的能量高，而π轨道一般又要比σ轨道的能量高。

对每一组分子轨道，还可以利用成键轨道和反键轨道对键轴中心的对称性不同来区别它们。即以键轴中心为坐标原点，任取某一坐标点（x，y，z）的轨道波函数值，若在另一对称的坐标点（$-x$，$-y$，$-z$）上的轨道波函数值与之相同且符号一致，则此轨道是中心对称的，以符号“g”表示之；若在另一对称的坐标点（$-x$，$-y$，$-z$）上的轨道波函数值只是绝对值与之相同，但符号相反，则此轨道是中心反对称的，以符号“u”表示之。σ成键轨道是中心对称的（g），σ反键轨道是中心反对称的（u）；而π成键轨道是中心反对称的（u），π反键轨道是中心对称的（g）。当然这一对符号只适用于同核双原子分子，对异核双原子分子，分子轨道对键轴中心已不具有任何对称性，这些符号也就用不着了。也常用星号“*”表示反键轨道。对同核双原子

分子来说。分子轨道的符号在σ和π之后常附上组成的原子轨道的符号，如σ_{1s}即表示由两个1s原子轨道形成的σ分子轨道，这种表示方法可以近似地表示各种分子轨道的能量高低和填充状态。

二、原子核在成键过程中的主导作用

为什么价键理论会多次碰壁，开始走向衰落，而分子轨道理论却大显身手，一步步向上发展呢？其主要原因如下：

毛泽东同志曾经说过："一个原子分两部分，一部分叫原子核，一部分叫电子。原子核很小，可是很重。电子很轻，一个电子大约只有最轻的原子核的一千八百分之一。原子核也是可以分割的，不过结合得比较牢固。电子可有些'自由主义'了，可以跑掉几个，又来几个。原子核和电子的关系，也是对立统一，有主有次"。"在原子里头，就充满矛盾的统一。有原子核和电子两个对立面的统一"。"统一物的两个互相对立互相斗争的侧面，总有个主，有个次。"这就是说，原子核和电子的相互作用是原子中的主要矛盾，而矛盾着的双方不是势均力敌的，总是有矛盾的主要方面和次要方面之分。在绝大多数情况下，原子里头的原子核处于为主的地位，电子处于为次的地位。例如在质量方面，尽管原子核很小，但它很重，集中了原子的全部质量的99.9%以上，而电子却很轻，其质量还不到原子的全部质量的0.1%，一般所说的原子量，主要是原子核的重量，所谓原子在分子中的排列和位置，主要是指原子核在分子中的排列和位置。在质量上占绝对优势的原子核必然对原子的质的稳定性起着

决定性的作用。当原子核发生变化时，原子就变成该元素的同位素或另一种元素的原子了。同时，原子核还把本身的质量和电荷高度集中在很小的体积内，结合得比较牢固，这就可以集中力量发挥更大的主导作用。而原子中各电子的质量和电荷却高度分散，根本无法集中力量发挥主导作用。因此，它们在强有力的核场的支配和控制下驯服地绕核旋转是理所当然的。诚然，在特殊条件下，电子起主导作用的机会也是有的，例如当电子吸收足够的辐射能量时，可以发生电离而脱离原子，又可以放出辐射能再回到原子中去。这样就可以使中性的原子变为带电的离子，又可以使带电的离子变为中性原子。但是电子起主导作用是有条件的，相对的，偶尔的；而原子核起主导作用却是无条件的，绝对的，经常的。

那么在成键和化学反应中起决定和支配作用的是电子还是原子核呢？历代化学家们总是两眼紧盯住在原子间来去匆匆频繁交往的电子，而对躲在原子深处支配和控制电子运动的原子核却视而不见，甚至熟视无睹。这是长期以来在人们头脑中所形成的传统偏见。这和古代人只看到太阳围绕地球转的表面现象而未看到地球围绕太阳转的真正实质是一样的。实际上，由上述的原子核场的轨道对称性条件对两个原子轨道能否组合成分子轨道而成键的决定作用即可看出：在成键和化学反应中起决定和支配作用的是原子核而不是电子。电子只是在原子核的支配和控制下起着一个媒介作用而已。

分子轨道对称性守恒原理已为上述观点提供了可靠的证据。分子的总电子波函数ψ，必须与构成分子的原子实骨架的对称性相一致（原子实骨架的对称性主要由原子核来决定），

电子就是在这个实的对称场中运动的。而分子具有上述对称性，那么分子轨道也就属于这种对称性的某一不可约表示（此术语详见关于群论方面的著作），故对于个别分子轨道也同样具有这种对称性。因为分子中的电子的 Hamilton 算符，只同电子运动所处在的核场有关，而对称操作保持核场不变，所以对称操作不改变整个电子云密度分布。在分子中，每个电子在诸核的吸引及体系所有电子的平均排斥所构成的势场（其中主要是核场）中运动，因此，整个电子云的平均势场具有象核场一样的对称性。总而言之，在分子中，分子轨道的对称性是由核场的对称性所决定的，而核场的对称性又是由诸原子核所决定的。因此，在协同反应中分子轨道对称性守恒，实质上乃是诸核对轨道中的电子实行支配和控制的结果。这是原子核在成键和化学反应中起决定和支配作用的明显而可靠的证据。

分子轨道理论在初创时期，就紧紧地抓住了分子中的主要矛盾的主要方面——诸原子核，而分子轨道对称性守恒原理的发现又进一步揭示出原子核在成键和化学反应中的主导作用，这就透过现象从根本上抓住了共价键这一事物的本质。因此它才会取得长足的进展和重大的突破。而价键理论却与此相反，它只抓住了分子中的主要矛盾的次要方面——电子和次要矛盾——自旋反平行配对的两个电子之间的相关，把成键链条中的最末一个环节误认为整个成键链条。这样，就被“电子配对”这一常见的表面现象所迷惑，而看不到共价键这一事物的实质。

价键理论在推导上也是有问题的，由氢分子的Schrödinger方程所推导出来的电子对的空间函数是不依赖电子自旋

而存在的独立函数，当通过Pauli原理把电子对的空间函数和自旋函数联系起来时，空间函数相当于“自变量”，而自旋函数相当于“因变量”，自旋函数要随着空间函数的变化而变化，而绝不是相反。但价键理论恰恰把自旋函数作为“自变量”然后再让独立存在的空间函数来适应自旋函数的变化，这就在思维逻辑上犯了削足适履颠倒因果关系的错误。

价键理论还把在氢分子的特殊条件下所得出的个别结论在主观上误认为并在行动上夸大为整个成键过程中的普遍真理。例如，氢分子的σ能级是非简并的，双电子在填充非简并的σ轨道时倾向于自旋反平行配对，而氧等顺磁性分子具有简并的π能级，双电子在填充简并的轨道时，必然要以自旋平行而分居，因此，当把在氢分子中所得到的结论推广到氧等顺磁性分子时，就必然要碰壁；氢分子是双原子分子，不存在第三个原子，电子当然要“定域”在这两个原子上，而在多原子分子中，电子在事实上是非定域的，价键理论把氢分子中所得到的电子“定域”的结论推广到多原子分子时，就必然要被实验事实所否定；氢分子是非共轭分子，价键理论把由氢分子所得出的结论任意推广到共轭分子尤其是芳香分子中去，同样也是注定要失败的。由此可见，价键理论在推广时又犯了以点代面的错误。

综上所述，价键理论在推导时的思维逻辑是因果颠倒的，在推广时又不顾条件地以点代面，因而在成键因素中未能抓住主要矛盾和主要矛盾方面，丢了西瓜，拣了芝麻，因此它屡遭挫折开始走向衰落是很自然的。

四、决定和影响成键效应的四个因子

本书试提出决定和影响成键效应的四个因子作为判断任意两个原子的某两个原子轨道是否能够组合成分子轨道而成键的依据，并粗略地估计它们的成键效率如何。

1． 对称性因子M_z，即判断两个原子轨道的对称性是否相同的因子。M_z在本质上是电子的轨道运动的角动量在成键方向上的分量。如果两个原子轨道的角动量在成键方向上的分量M_z相同，则这两个原子轨道的对称性就必然相同，因此它们即可组合成分子轨道而成键；否则，它们就不能成键。这个结论和坐标选择无关，无论在任何方向上成键都是如此。但是，为了方便，如果我们在选择坐标时，使两个原子成键的键轴方向和原子轨道的磁轴方向相一致，则有

$$M_z = m \cdot \frac{h}{2\pi} = m \cdot \hbar$$

式中m为该原子轨道的磁量子数。由上式可见：

当$m=0$时，则$M_z=0$

当$m=\pm1$时，则$M_z=\pm\hbar$

当$m=\pm2$时，则$M_z=\pm2\hbar$

于是，当两个原子轨道的M_z都等于零时，则它们可以互相组合成σ分子轨道而成σ键，且在该σ分子轨道中M_z仍然等于零；当两个原子轨道的M_z都等于$\hbar$或$-\hbar$时，则它们可以互相组合成π分子轨道而成π键，且在该π分子轨道中M_z仍然等于$\hbar$或$-\hbar$；当两个原子轨道的M_z都等于$2\hbar$或$-2\hbar$时，则它们可以互相组合成δ分子轨道而成δ键，且在该δ分子轨道

中M_z仍然等于$2\hbar$或$-2\hbar$. 由此可见，在两个原子间的整个成键过程中，电子的轨道运动的角动量在键轴方向上的分量始终保持不变. 因此，在由原子轨道组合成分子轨道的过程中，轨道的旋转对称性是守恒的。

2. 能量差因子E_δ，即判断两个原子轨道的能量差大小的因子. 在原子中，各原子轨道的能级等于$n+0.7l$，所以任意两个原子中的两个原子轨道之间的能量差因子为：

$$
\begin{aligned}
E_\delta &= (n_1+0.7l_1)-(n_2+0.7l_2) \\
&= (n_1-n_2)+0.7(l_1-l_2)
\end{aligned}
$$

式中n_1和l_1分别为较高能级的原子轨道的主量子数和角量子数，n_2和l_2分别为较低能级的原子轨道的主量子数和角量子数.两个原子轨道之间的E_δ值越大,对成键就越不利,当E_δ很大时，则在事实上很难成键；反之，当E_δ值越小时，就越有利于成键，当E_δ为零时，则在能量方面，就达到了最有利的成键条件。

3. 成键臂因子F，即判断原子轨道在成键方向上的长度的因子. 在主量子数n相同的条件下，各原子轨道在对称轴方向上的有效长度为$\sqrt{2l+1}$. 在主量子数n不同的原子轨道中，假定第n层原子轨道的有效长度大约为第一层原子轨道的$2n^2$倍，则有：

$$F_\sigma = 2n^2\sqrt{2l+1} \quad \text{或} \quad F_{\sigma_s} = 2n^2;$$

$$F_{\sigma_p} = 2\sqrt{3}\,n^2; \qquad F_{\sigma_d} = 2\sqrt{5}\,n^2$$

$$F_{\pi p} = 2n^2\cdot\frac{1}{2}\sqrt{2l+1} = \sqrt{3}\,n^2$$

$$F_{\pi d} = 2n^2\cdot\cos\frac{\pi}{4}\cdot\sqrt{2l+1} = \sqrt{10}\,n^2$$

$$F_{\delta d}=2n^2\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{2l+1}=\frac{\sqrt{5}}{2}n^2$$

（假定 d 轨道瓣的厚度是长度的二分之一）

当相互成键的两个原子轨道各自的成键臂F 越大时，则双方相互重迭的就越多，对成键就越有利。反之，如果双方的成键臂 F越小，则双方相互重迭的就越少，对成键就越不利。例如当 d_{xy}轨道和d_{xy}轨道在z轴方向上互相组合成δ 分子轨道而成δ键时，虽然双方的对称性因子 M_s相同（即对称性相同），并且能量差因子E_δ为零（即能量相同），但是由于双方的成键臂因子$F_{\delta d}$ 都很小，所以在事实上它们相互成键的机会是很少的。

4. 轨电子因子O_e，是判断在一对（成键的和对应的反键的）分子轨道中所填充的电子的数目和自旋的相对取向影响成键效应的因子。在基态下，如果我们用 m_{ss}代表成键轨道中电子的自旋量子数，m_{s*}代表反键轨道中电子的自旋量子数，则可把O_e定义为：

$$O_e=|m_{ss1}-m_{ss2}|-|m_{s*1}-m_{s*2}|$$

例如，当轨道对中有一个电子时，则

$$O_e=\left|\pm\frac{1}{2}-0\right|-\left|0-0\right|=\frac{1}{2}$$

当轨道对中有二个电子且自旋方向相反时，则

$$O_e=\left|\frac{1}{2}-\left(-\frac{1}{2}\right)\right|-\left|0-0\right|=1$$

如二电子自旋方向相同，则 $O_e=\left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right|-\left|0-0\right|=0$；

当轨道对中有三个电子时，$O_e=\left|\frac{1}{2}-\left(-\frac{1}{2}\right)\right|-\left|\frac{1}{2}-0\right|=\frac{1}{2}$；

当轨道对中有四个电子时，$O_e=\left|\frac{1}{2}-\left(-\frac{1}{2}\right)\right|-\left|\frac{1}{2}-\left(-\frac{1}{2}\right)\right|=0$。

在上面各式中，轨电子因子O_e只有0、$\frac{1}{2}$、1这三个数值。当轨道对中无电子或有二个自旋平行的电子或有四个电子时，轨电子因子O_e均为零，无成键作用；当轨道对中有一个电子或三个电子时，则轨电子因子O_e均为$\frac{1}{2}$，成键作用较小；当轨道对中有两个自旋反平行的电子时，则轨电子因子O_e为1，成键作用较大。由此可见，轨道对中电子的数目和自旋方向对成键效应有着重要的影响，尤其是当轨道对中有二个电子时，它们是自旋反平行配对占据成键轨道还是自旋平行分别占据成键轨道和反键轨道，对成键与否确实起着“决定性作用”。但是这种“决定性作用”是以二个原子间能够形成分子轨道为前提条件的，电子配对是通过分子轨道而起作用的，因此，它只是一个次级效应而已。可见，电子在成键轨道中配对只是成键效应的重要条件，而不是决定条件，因为当轨道对中含有一个电子时，并无配对，也是可以成键的，只是成键效率低一些罢了；当轨道对中含有四个电子时，虽然成键轨道中的两个电子已自旋反平行配对，但因其成键作用被抵销而不能成键。

在上述四个因子中，对称性因子M_s是决定成键效应的因子，如果M_s不同，则不能成键的大局已定，其它三个因子根本无从谈起。而能量差因子$E_δ$、成键臂因子F和轨电子因子O_e都是影响成键效应的因子，它们并不决定能否成键，而只能影响成键的效率。

五、结　　论

综上所述，可以得出以下四点结论：

1. 历代化学家们都把电子尤其是价电子看作是决定、支配、控制和影响成键及化学反应的主要因素。本书提出原子核是决定、支配、控制和影响成键及化学反应的主要因素。它们以核场控制轨道，又以轨道控制电子（包括价电子）。而价电子只是在诸核的支配和控制下起到一个媒介作用而已。因此，在研究成键和化学反应时，必须对原子核引起足够的重视。

2. 价键理论创立以后，发展很快，在化学历史上曾做出过较大的贡献，但是由于它在推导时因果颠倒，在推广时以点代面，未能抓住源于核场的轨道对称性这一决定成键效应的主要因素，只抓住了电子配对这一影响成键效应的次要因素。因此在新的实验事实面前多次碰壁，以致开始走向衰落。

3. 分子轨道理论紧紧抓住了原子核场的轨道对称性这一决定成键效应的主要因素，因此就抓住了共价键这一事物的真正本质，在解释一系列新的实验结果时屡获成功，取得了长足的进展和重大的突破，在现代化学键理论中已跃居遥遥领先的地位。但其美中不足是对反自旋电子间的运动相关即分子轨道中的电子配对对成键效应的影响有所忽略。

4. 运用决定和影响成键效应的四个因子即对称性因子M_s、能量差因子E_δ，成键臂因子 F和轨电子因子 O，可以准确地判断任意两个原子轨道能否组合成分子轨道而成键；它们将组合成什么类型的分子轨道而成什么类型的键；并粗略地估计出它们组合成分子轨道而成键的效率如何。以这四个因子为基点，可以把分子轨道理论和价键理论这二者的成键理论统一起来，形成一个比较完整的成键理论。

第 五 章

简单分子的分子轨道

往后，我们将常常做这样的近似，即把原子看成是由原子核和紧密结合于原子核的内层电子所组成的原子实（常简称为实）再加上和原子核结合得不牢的价电子层．这样，在处理分子结构时，所要考虑的电子数自然就大大减少了．在本章中将介绍由第二周期元素所构成的双原子分子的分子轨道和水、氨、甲烷、乙烯、乙炔等多原子分子的分子轨道以及乙烯和乙炔的定域轨道，并给出其空间物理图象．因为原子轨道是包含三个变量的波函数（即状态函数），所以在现实的三度空间里是无法画出它们的图形的．为了用绘图法形象地讨论问题，人们常常采用原子轨道的角度分布近似地代表原子轨道．在本章及其以后的论述中，在提到“原子轨道”这一术语时，指的都是原子轨道的角度分布（即近似的原子轨道），而不是包含三个变量的正宗的原子轨道．关于这一点，务必请读者们周知，以后不再另行说明．

一、第二周期双原子分子的分子轨道[7]

第二周期两个 x 原子结合成 x_2 分子时，按照简单分子轨道理论，两个 x 原子的原子轨道应结合成的各分子轨道和

能量表达式为：

$$\psi_{2\sigma_g}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s}(x_A)+\phi_{2s}(x_B)) \quad \varepsilon_{2\sigma_g}=\alpha(2s)+\beta(2s)$$

$$\psi_{2\sigma_u}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s}(x_A)-\phi_{2s}(x_B)) \quad \varepsilon_{2\sigma_u}=\alpha(2s)-\beta(2s)$$

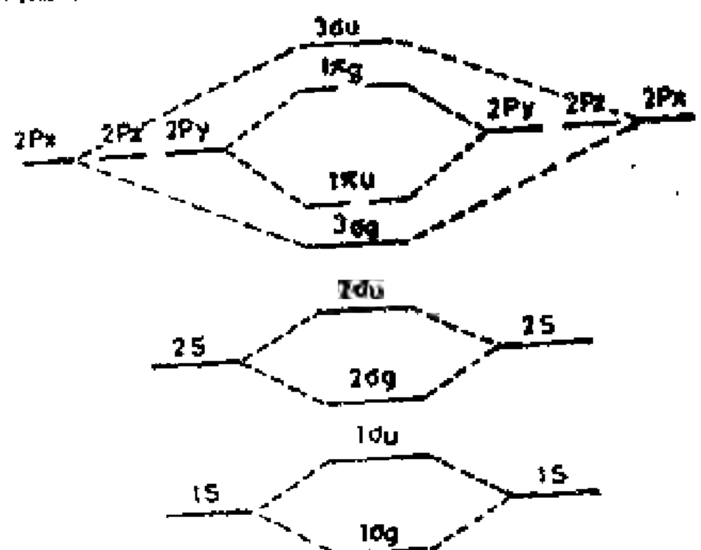
$$\psi_{3\sigma_g}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi 2P_x(x_A)+\phi 2P_x(x_B)) \quad \varepsilon_{3\sigma_g}=\alpha(2P_x)+\beta(2P_x)$$

$$\psi_{3\sigma_u}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi 2P_x(x_A)-\phi 2P_x(x_B)) \quad \varepsilon_{3\sigma_u}=\alpha(2P_x)-\beta(2P_x)$$

$$\psi_{1\pi_u}=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi 2P_y(x_A)+\phi 2P_y(x_B)) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi 2P_z(x_A)+\phi 2P_z(x_B))\end{cases} \quad \varepsilon_{1\pi_u}=\alpha(2P_y)+\beta(2P_y)$$

$$\psi_{1\pi_g}=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi 2P_y(x_A)-\phi 2P_y(x_B)) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi 2P_z(x_A)-\phi 2P_z(x_B))\end{cases} \quad \varepsilon_{1\pi_g}=\alpha(2P_y)-\beta(2P_y)$$

它们的能级图如图 5—1 所示。



x_A原子轨道　x_2分子轨道　x_B原子轨道

图 5—1　x_2 分子的分子轨道能级图（x=O、F）

若按上述分子轨道能级图，N_2分子的电子排布应为

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$$

其中$(1\sigma_g)^2$与$(1\sigma_u)^2$抵销，$(2\sigma_g)^2$与$(2\sigma_u)^2$抵销，剩下的成键电子为$(3\sigma_g)^2$与$(1\pi_u)^4$，相当于一个σ键和两个π键，即通常所谓的N≡N三重键。这个图像在定性上是对的，但是它不能解释：（1）为什么N_2分子作为配位体形成络合物时多为$3\sigma_g$电子对的端基配位（N≡N→），而不是预料中的$1\pi_u$电子对的侧基配位（N≡N 下方↑）？（2）如何解释光电子能谱中各分子轨道谱带的宽度和光谱数据？这是因为对于氧原子和氟原子来说，2s轨道和2p轨道能级相差较大（分别为16.46和21.49电子伏特），故可不必考虑2s和2p轨道之间的组合问题，图5—1的分子轨道能级图就可以直接应用于这些分子。而在硼、碳、氮等原子中，2s轨道和2p轨道能量相差较小（分别为8.30；8.71和12.65电子伏特），比较严格的处理须考虑2s轨道与2p轨道之间的相互作用，情况比较复杂，因此图5—1的分子轨道能级图就不能直接应用了。

比较严格的处理应当同时考虑对称性允许的2s、$2p_z$共4个原子轨道组成σ分子轨道：

$$\psi(\sigma)=c_1\phi_{2s}(x_A)+c_2\phi_{2P_z}(x_A)+c_3\phi_{2s}(x_B)+c_4\phi_{2P_z}(x_B)$$

因为x_2是同核双原子分子，交换x_A和x_B，分子轨道只能是对称的或反对称的。故

$c_1=c_3$，　　$c_2=c_4$（对称）

或　$c_1=-c_3$，　　$c_2=-c_4$（反对称）

即：$\psi(\sigma_g)=c_1[\phi_{2s}(x_A)+\phi_{2s}(x_B)]+c_2[\phi_{2P_x}(x_A)$
$+\phi_{2P_x}(x_B)]=c_1\psi_{2\sigma_g}+c_2\psi_{3\sigma_g}$

$\psi(\sigma_u)=c_1[\phi_{2s}(x_A)-\phi_{2s}(x_B)]+c_2[\phi_{2P_x}(x_A)$
$-\phi_{2P_x}(x_B)]=c_1\psi_{2\sigma_u}+c_2\psi_{3\sigma_u}$

这就是说，严格的处理只须要把对称性相同的$\psi_{2\sigma_g}$和$\psi_{3\sigma_g}$以及$\psi_{2\sigma_u}$和$\psi_{3\sigma_u}$再组合一次就可以了。结果如图5—2所示。

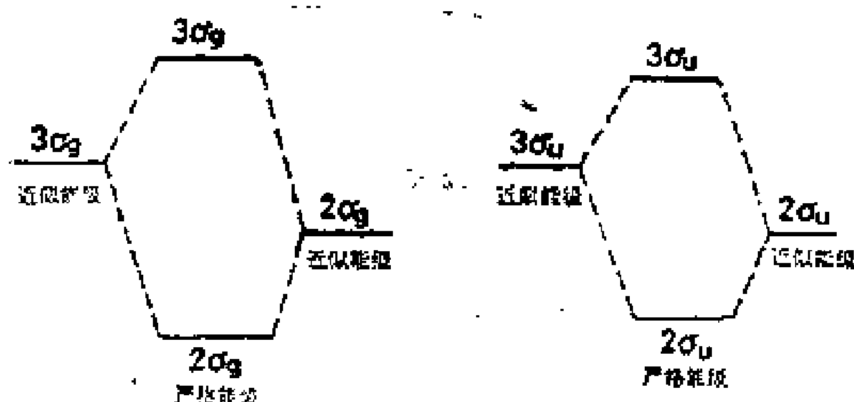


图5—2　对称性相同的σ轨道之间的第二次组合

于是得到N_2、C_2、B_2等分子的全部分子轨道能级如图5—3所示。这些能级的特点是四个σ轨道的能级较原先近似处理有了变化。$2\sigma_g$降低了，是强成键轨道；$3\sigma_u$升高了，是强反键轨道；$2\sigma_u$降低了（更接近2s轨道），是弱反键轨道；$3\sigma_g$升高了（更接近$2p_x$轨道），是弱成键轨道。$1\pi_u$和$1\pi_g$轨道能级不变。这个分子轨道能级图的一个重要特征是$3\sigma_g$能级位于$1\pi_u$之上。具有14个电子的N_2分子的电子排布将为：

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

其中$(1\sigma_g)^2$与$(1\sigma_u)^2$抵销，弱成键的$(3\sigma_g)^2$与弱反键的

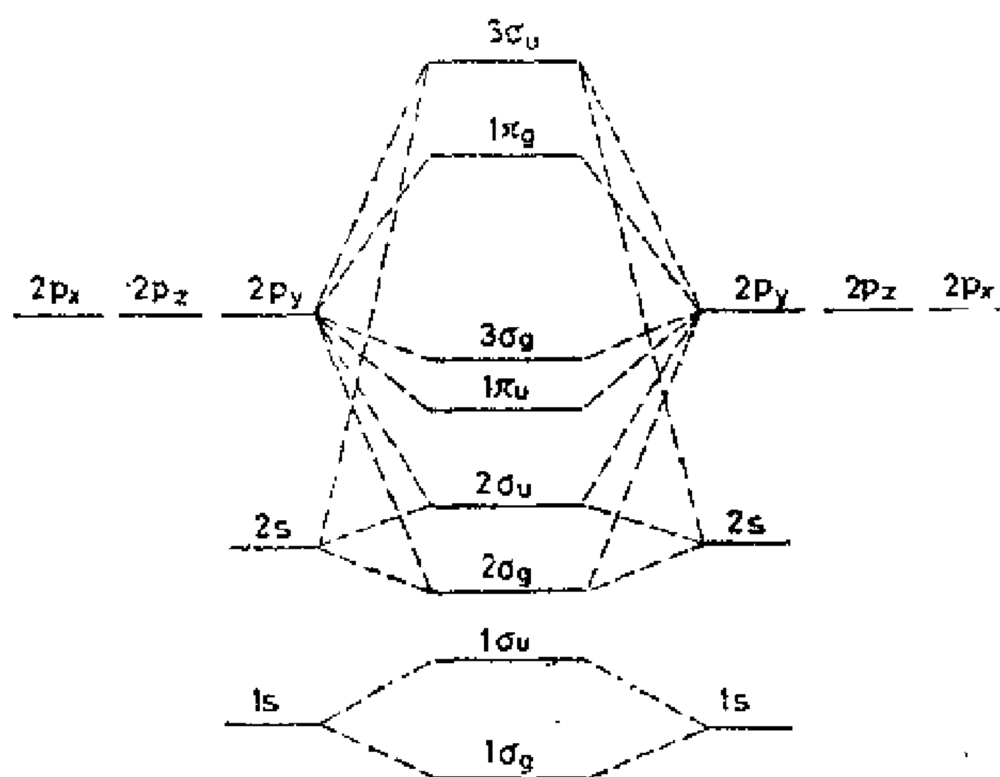


图5—3 x_2分子的分子轨道能级图
(x=N、C、B、Be、Li)

$(2\sigma_u)^2$ 近似抵销．剩下强成键的 $(2\sigma_g)^2$ 和 $(1\pi_u)^4$ 描述了 N≡N 三重键．图 5—4 画出了各σ轨道和π轨道的组成和图象．从中可以看到，$\psi_{3\sigma_g}$ 和 $\psi_{2\sigma_u}$ 的电子云大部分集中在两个氮核的两端，它们所描述的是基本上定域在两个氮原子上的孤对电子．

近年来光电子能谱的测定和量子化学计算已经得到全部 N_2 分子轨道能级数据。表 5—1 列出 N_2 分子和其它与 N_2 分子等电子数的分子或离子的轨道能级数据。N_2分子的 $1\pi_u$ 能级确实低于 $3\sigma_g$ 能级。从表 5—1 中的数据，对比 N_2 分

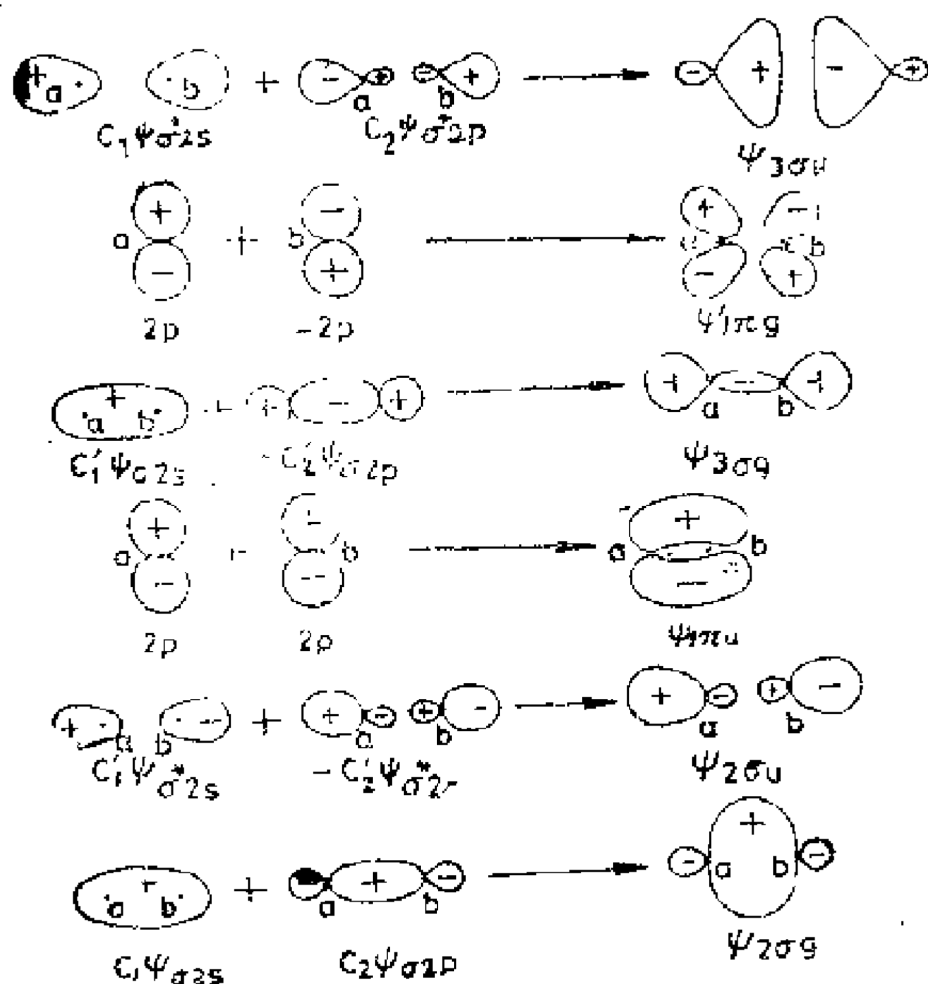


图5-4 N_2 的分子轨道的组成和图象

表 5—1 N_2 分子及其它等电子数分子的轨道能级（电子伏特）

中心对称分子轨道符号	C_2H_2	NO^+	N_2	CO	CN^-	非中心对称分子轨道符号
$2\sigma_g$	−28.34	(−40.34)	(−38.67)*	(−41.75)	(−24.50)	3σ
$2\sigma_u$	−18.42	−18.24	−18.78	−19.65	−7.82	4σ
$1\pi_u$	−11.40	−15.65	−16.73	−16.58	−4.62	1π
$3\sigma_g$	−10.44	−16.52	−15.59	−14.00	−3.82	5σ
$1\pi_g$	(6.83)	−9.23	(8.17)	(6.03)	(16.29)	2π
$3\sigma_u$	(9.60)	20.58	(30.64)	(23.40)	(36.91)	6σ

* 括号内数据为量子化学计算值。

子与 C_2H_2 分子的轨道能级，可以预料 N_2 分子中的三键将比 C_2H_2 分子的牢固得多，特别是破坏 N_2 分子的 π 键 $(1\pi_u)$ 比破坏 C_2H_2 分子的 π 键 $(1\pi_u)$ 困难得多。实验测定完全证实了这一点。表 5—2 列出了 N_2 和 C_2H_2 分子中键能的数据。破坏 N_2 分子中第一个 π 键比破坏 C_2H_2 分子中第一个 π 键要多消耗 1 倍以上的能量。光电子能谱数据还表明 N_2 的 $2\sigma_g$ 和 $1\pi_u$ 谱带较宽，符合通常化学键的谱带性质；而 $2\sigma_u$ 和 $3\sigma_g$ 谱带很窄，可能不是化学键，与理论分析所描述的孤对电子相符合。

表5—2　N—N 键和 C—C 键的键能（千卡/克分子）

C—C	C=C	C≡C	N—N	N=N	N≡N
80	145	198	37	100	225
	$\Delta=65$	$\Delta=53$		$\Delta=63$	$\Delta=125$

比较表 5—1 中各分子的最高被占 $\sigma(3\sigma_g)$ 和 $\pi(1\pi_u)$ 轨道的能级得到：

σ 轨道：$CN^- \gg CO > N_2 > C_2H_2 \approx NO^+$

π 轨道：$CN^- \gg C_2H_2 \gg NO^+ > CO > N_2$

可见 N_2 分子无论最高能级的 σ 电子还是 π 电子能量都很低，都难于给出。即 N_2 分子是难氧化的。再比较最低能级的空轨道 $(1\pi_g)$ 的能级得到：

$NO^+ \ll CO < C_2H_2 < N_2 \ll CN^-$

N_2 的 $1\pi_g$ 能级相当高，故获得电子即被还原也很困难。这就是决定 N_2 分子化学惰性的内因。同时，由于 N_2 分子中 $3\sigma_g$ 电子能级最高，它的电子云分布又主要在 N≡N 骨架的两端，当 N_2 分子与金属离子配位时，自然就较易于给出

$3\sigma_g$ 电子，形成端基（N≡N→）络合物，而以侧基形式（$N\overset{\uparrow}{\equiv}N$）给出 $1\pi_u$ 电子配位在能量上就较为不利。这与 C_2H_2 的情况正好相反。C_2H_2 分子中 $1\pi_u$ 能级最高，而且两个C原子的两端已被H原子占据，故只能以侧基形式（$HC\overset{\uparrow}{\equiv}CH$）配位。虽然图5—4指的是 N_2 分子等同核双原子分子，但异核双原子分子的图形也是相似的，能级次序保持相同，但轨道要有一些变形，以致在某个原子核的周围要浓集得多一点。

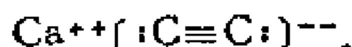
我们可以利用图5—4简单解释这类分子的一般性质。例如，考虑一对铍原子，铍有两个2s价电子，Be_2 的四个价电子中，只有两个能占据比2s原子轨道能量低的分子轨道（$2\sigma_g$），另外两个电子必须占据比2s能级高的反键分子轨道（$2\sigma_u$）。结果铍蒸汽就象氦气，是单原子的。对第二族的其它元素可做同样的讨论，所有这些元素的基态都可写作：（原子实）$(ns)^2$。汞是个很好的例子，汞蒸气的物理性质同惰性气体的物理性质极为类似。再加上汞原子的价电子层（s电子云）具有强烈的钻穿效应，能量显著降低，价电子非常稳定，致使在汞原子之间不仅不能形成共价键，甚至形成的金属键也相当弱，因此汞的熔点和沸点都异常地低，使它成为在常温下唯一的一个液态金属。

在第二周期后面的一些原子中有了2p电子。如果两个这样的原子结合起来，它们的2s电子占据两个能量最低的分子轨道 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$，如我们所知道的，这不会使总能量降低，故无成键效应。但2p轨道的能量比 $1\pi_u$ 和 $3\sigma_g$ 分子轨道的能量高，所以有2p电子的原子可形成双原子分子，且

成键强度随 2p 电子数的增加而增加，直到 p 电子总数增加到 6，即当三个成键轨道全被填满时为止。N_2和CO 满足 6 个2p电子的条件，因而可以把三个成键分子轨道全部填满，最大限度地发挥成键作用，所以它们的键特别地强，比化学上已知的任何键都要强。CN^- 和 $C_2^=$ 也都满足 6 个 2p 电子的条件，也都填满三个成键分子轨道，因此，尽管它们都是离子，仍能稳定地存在。氰根是常见的无机离子，也是有机反应中的亲核试剂。$C_2^=$ 实际上就是 $(:C\equiv C:)^=$，它可与金属钙形成 CaC_2。CaC_2 是制备乙炔的原料。在 CaC_2 中，$C_2^=$ 与 Ca^{++} 通过离子键相结合，二种离子交替排列，形成 CaC_2 晶体。严格来说，不能将 CaC_2 作为分子式，它只代表化学式。由此可见，在有些教科书中常把 CaC_2 的结构式写成：



这显然是十分错误的。实际上，CaC_2的正确表达形式应为：



$Ca^{++}(:C\equiv C:)^{--}$。

NO 中含有 7 个 2p 电子，除了把三个成键的分子轨道填满以外，还剩下一个 2p 电子必然要占据一个 $1\pi_g$ 反键分子轨道且不能自旋配对，致使 NO 比较活泼并且有顺磁性。

O_2 有 12 个价电子，其中的10个电子占据五个能量最低的分子轨道，其余 2 个电子必须被排到反键的 $1\pi_g$ 能级。因为这一 π 能级是二重简并的，依照 Hund 规则得出，O_2 的基态必定是反键能级上的两个电子各占据不同的 $1\pi_g$ 轨道（π_x^* 和 π_y^*）且自旋平行。于是 O_2 分子有个三重基态。O_2 的键比 N_2 的弱，因为它有两个电子在反键轨道上，所

以容易发生 O_2 失去一个反键电子而成为O_2^+，故 O_2^+ 中的键比中性 O_2 中的键相应地要强些。已知有 O_2^+的盐，例如 $(O_2^+)_2PtCl_6$。

在C_2中有 8 个价电子，其中 4 个电子占据分子轨道$2\sigma_g$和 $2\sigma_u$，其余电子的排布情况，将取决于第三个σ轨道($3\sigma_g$)和成键 $1\pi_u$ 轨道（π_x 及 π_y）的能量的相对高低。由图 5—3 可见，$1\pi_u$ 能级是在 $3\sigma_g$ 的下面，因此，价电子完全填满了 $2\sigma_g$、$2\sigma_u$、π_x 和 π_y 轨道。

已知道分子轨道 $2\sigma_u$ 和 $3\sigma_g$ 大部分集中在分子的两端，当这两个轨道被填满时，则分子的两端有稠密的电子云。CO 和金属生成络合物的能力，就是取决于碳原子的这一电子云同接受电子的金属原子间的相互作用。

最后一点由 F_2 的性质来说明。在 F_2 中除 $3\sigma_u$ 而外，所有分子轨道全被填满。根据简单的 Hückel 处理，同种类的两个相邻原子上，两个相同原子轨道的相互作用，产生一对分子轨道，一个成键，一个反键，它们的能量（$\alpha\pm\beta$）相对于原子轨道的能量（α）作对称排列。在此基础上我们可以推断，He_2 与两个游离氦原子具有相同的能量。这是不对的，因为如果我们试图把两个氦原子弄来相互靠拢，事实上它们将彼此排斥。其错误即在于 Hückel 法对反键分子轨道做了不切实际的处理。更严格的计算表明，在反键轨道中电子的反键效应比电子在相应的成键轨道中的成键效应大得多。因此，就成键而论，反键电子是个大坏事。例如考虑分子 HHe，在两个原子的 1s 轨道所形成的分子轨道上，有两个成键电子和一个反键电子。HHe 中的键比起 H_2 中的键来要弱得多，以致 HHe 会立即歧化为氢和氦。一个反键电子

可以把两个成键电子的效应大部分抵销掉。F_2 中也有同样的情况，F_2 有六个成键电子(在分子轨道 $3\sigma_g$、π_x 及 π_y 上)和四个反键电子（在 π_x^* 和 π_y^* 上）。F_2 中的键是化学上最弱的一个键，键能仅37千卡/克分子。

二、水的分子轨道

水分子是由一个氧原子和两个氢原子结合而成的。因为氧原子有 2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 这四个外层原子轨道，而两个氢原子各有一个 1s 轨道，根据 LCAO 分子轨道法，这六个原子轨道共可组合成六个分子轨道。它们的能级次序如图 5—5 所示。它们的立体图形如图 5—6 所示[24]。

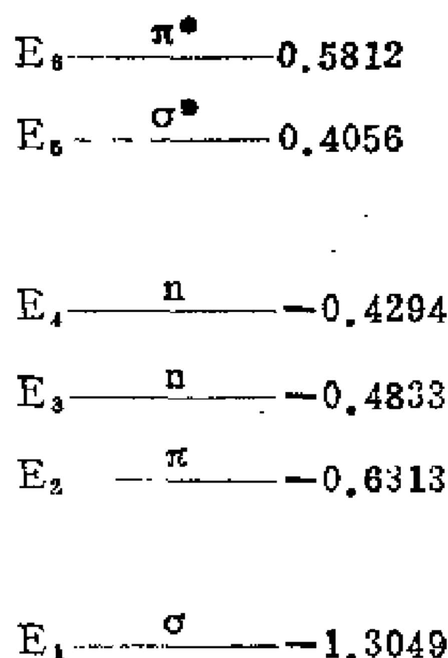


图5—5　水分子轨道的能级次序

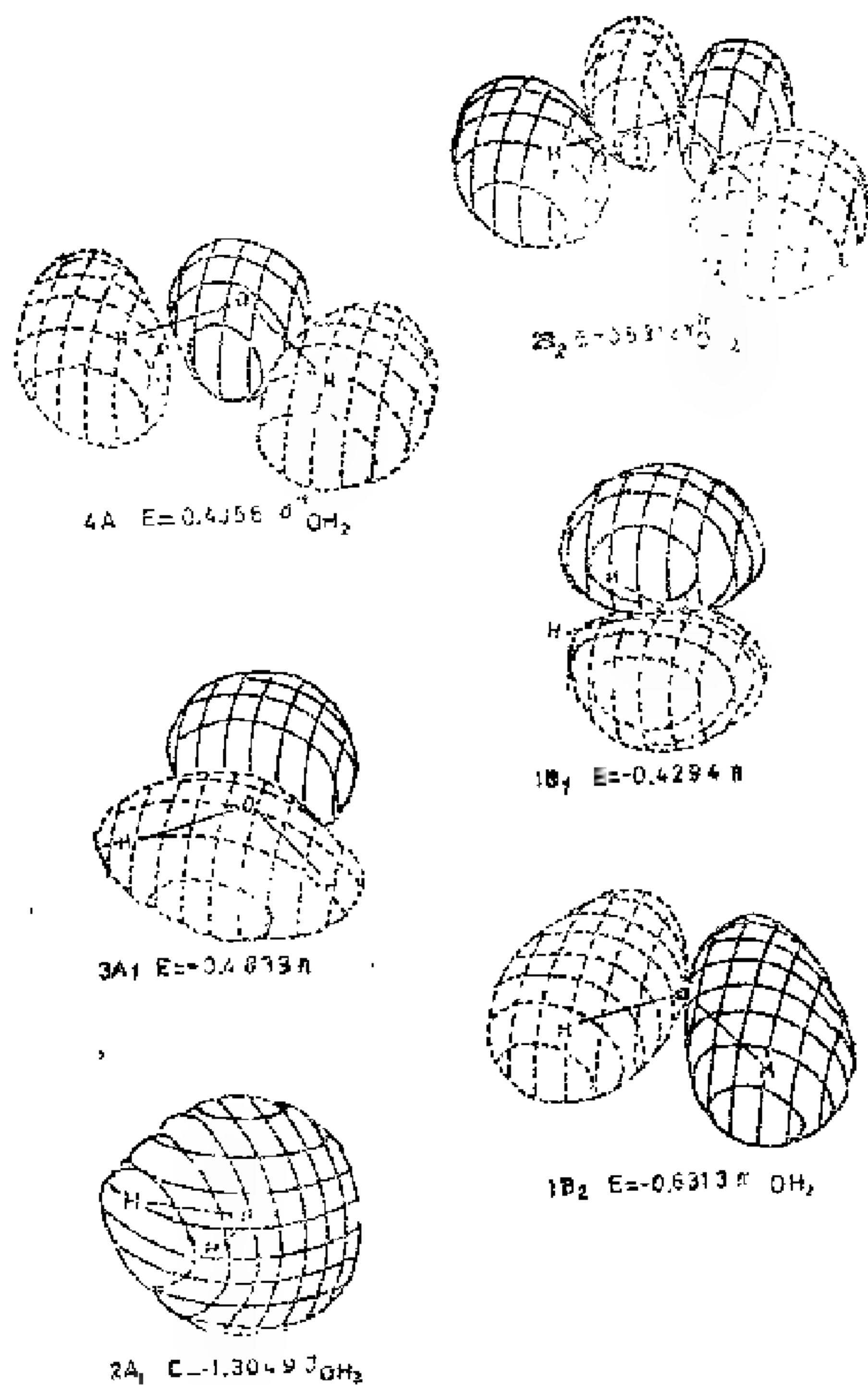


图5—6　水分子轨道的立体图形

三、氨的分子轨道

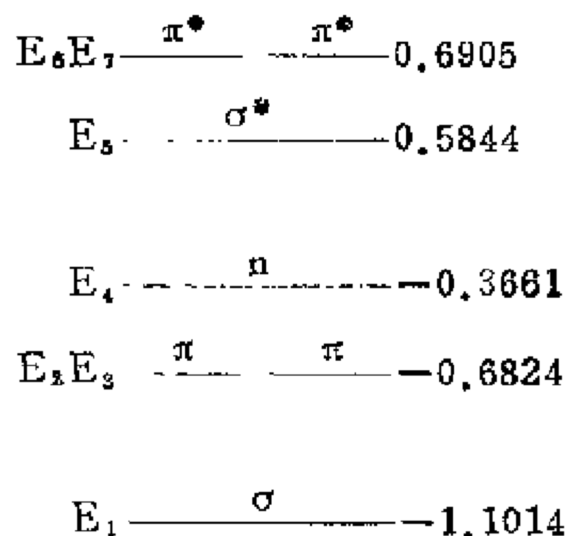


图5—7 氨分子轨道的能级次序

氨分子是由一个氮原子和三个氢原子结合而成的。因为氮原子有2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$这四个外层原子轨道，而三个氢原子各有一个1s轨道。根据LCAO分子轨道法，这七个原子轨道共可组合成七个分子轨道。它们的能级次序如图5—7所示。它们的立体图形如图5—8所示[24]。

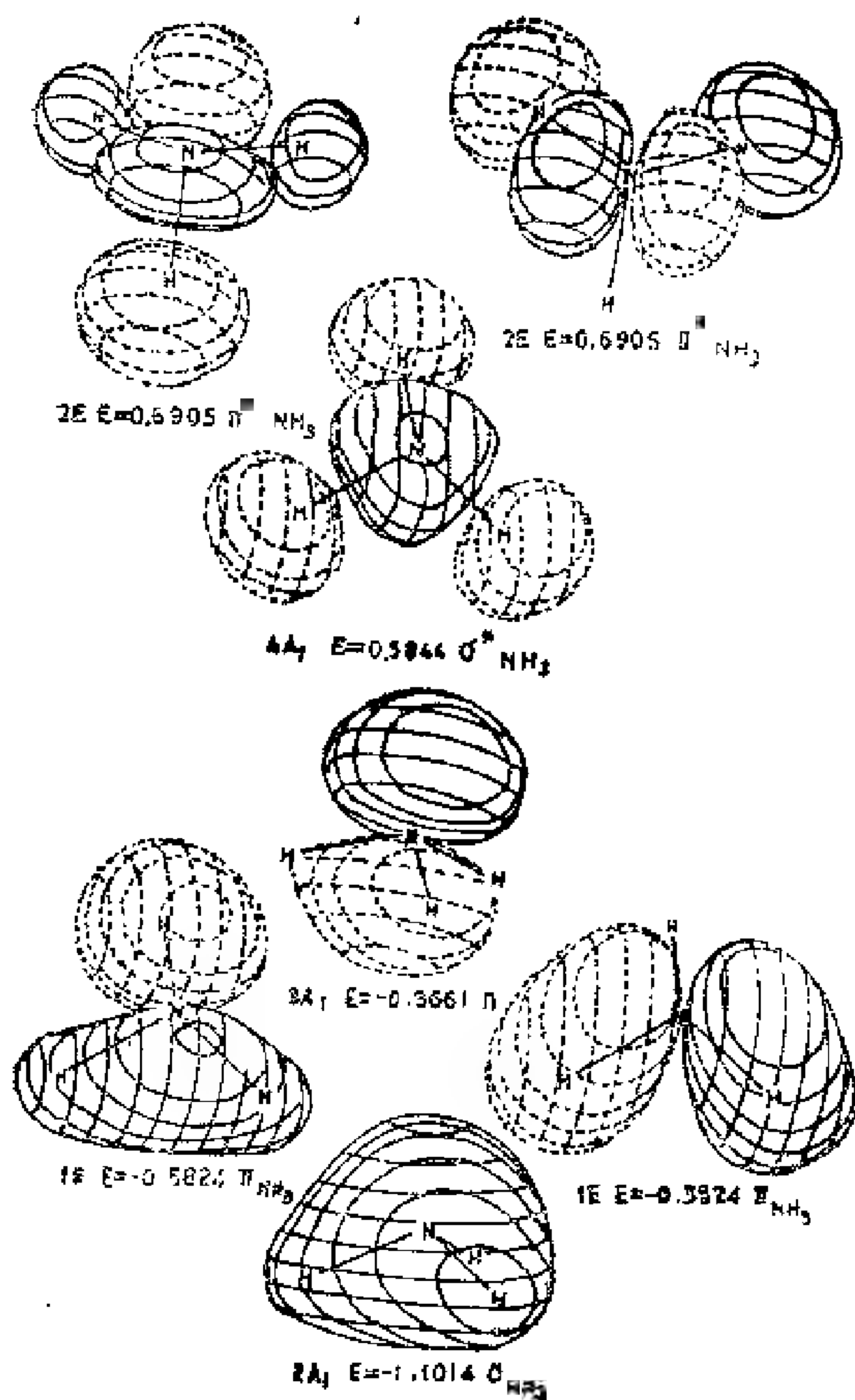


图 5—8　氨分子轨道的立体图形

四、甲烷的分子轨道

根据实验测定，已知甲烷具有正四面体的结构，如图5—9所示。现选择以碳原子为原点的直角坐标系，使三个坐标轴与立方体各边相平行，如图5—10所示。以a、b、c、d四个顶点表示四个氢原子所在位置。按照分子轨道理论的一般原则，在把碳原子和氢原子的价电子层轨道，即碳原子的2s及三个2p和四个氢原子的1s等轨道全部线性组合在一起。但是根据对称性原则，不同对称性的轨道或者不相互重迭、或者组合无效。因此，可以事先根据明显的对称性关系，将原子轨道进行分组并组成不同的分子轨道。

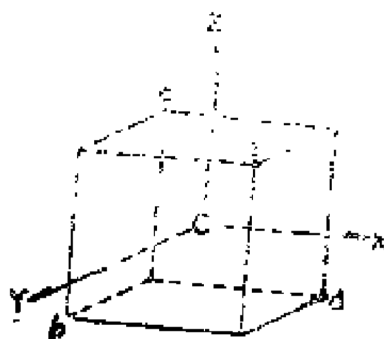


图5—9　甲烷分子结构示意图

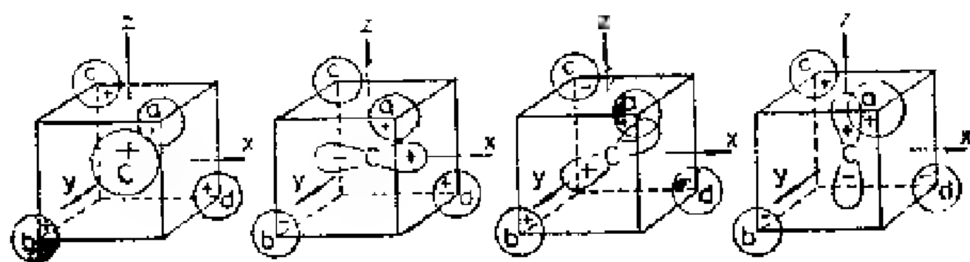


图5—10　甲烷分子中碳原子轨道与氢原子轨道的重迭

已知碳原子的2s轨道是对坐标原点呈球形对称，$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$等轨道则是分别对x、y、z轴呈圆柱形对称，可见这四个轨道的对称性都互不一致。当它们与四个氢原子的1s轨道发生最有效的重迭时，就必须采取图5—7所表示

的轨道分布。由于 2s 轨道都是正值，它可以同时与四个带正号的氢原子 1s 轨道发生有效重迭。$2p_x$ 轨道在 b、c 一侧的波函数是负值，这时必须与带负号的 b、c 氢原子 1s 轨道相重迭，才能形成有效的化学键。对 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道也可进行类似处理，于是得到相应的下列一套成键的分子轨道。

$$\psi_s = c_1\phi_{2s} + c_2(\phi_{Ha} + \phi_{Hb} + \phi_{Hc} + \phi_{Hd})$$

$$\psi_x = c_3\phi_{2P_x} + c_4(\phi_{Ha} - \phi_{Hb} - \phi_{Hc} + \phi_{Hd})$$

$$\psi_y = c_3\phi_{2P_y} + c_4(\phi_{Ha} + \phi_{Hb} - \phi_{Hc} - \phi_{Hd})$$

$$\psi_z = c_3\phi_{2P_z} + c_4(\phi_{Ha} - \phi_{Hb} + \phi_{Hc} - \phi_{Hd})$$

这四个成键分子轨道的立体图形如图5—11所示[24]。

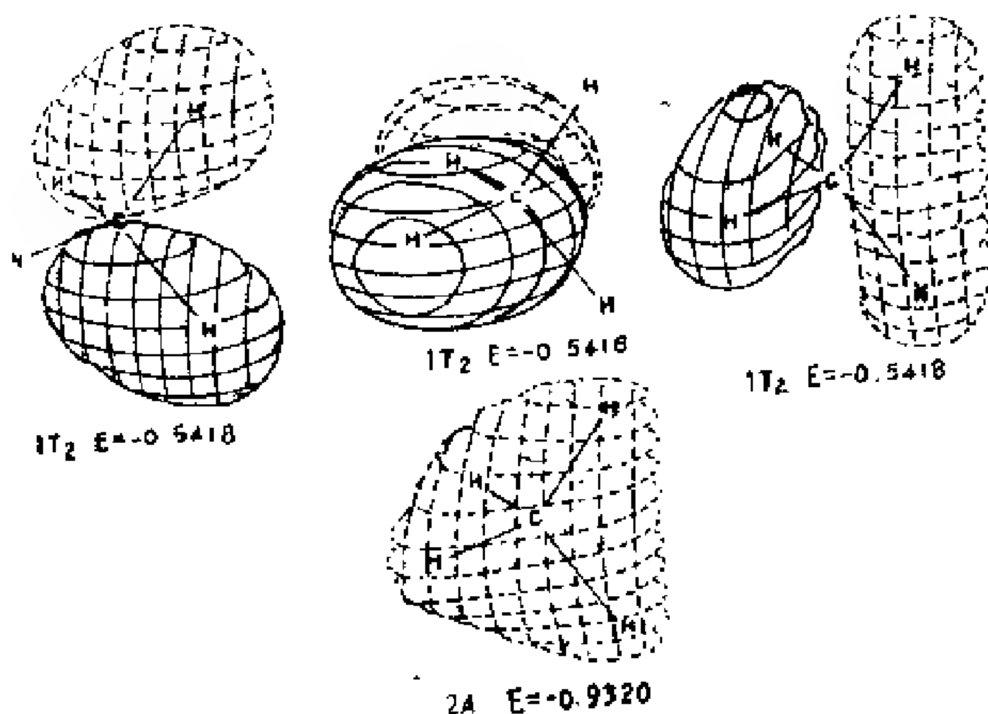


图5—11 甲烷成键分子轨道的立体图形

由图5—11可见，ψ_x、ψ_y 和 ψ_z 等分子轨道的形状都相同，只是空间取向不同，故它们的线性组合的系数都应该相

同，显然这三个轨道具有相同的能级，是三重简并态。ψ_s轨道与它们的形状不同，能量也相异。经计算，这两类成键分子轨道能级各为：

$$E_s \approx -24 \sim -25 \text{电子伏特}$$

$$E_{x,y,z} \approx -12 \sim -15 \text{电子伏特}$$

其能级示意图如图5—12所示。光电子能谱的测定结果指出：在这两类分子轨道上的电子电离能各为23电子伏特和12.7～16电子伏特，完全证实了分子轨道理论的计算结果。这也表明了在多原子分子中，电子的成键作用是由于电子在遍及分子整体的分子轨道中运行的结果；而不是象价键理论所描写的那样：“电子只是集中在两原子间的键轴区域内”，因此这种遍及分子整体的分子轨道又称为非定域分子轨道。

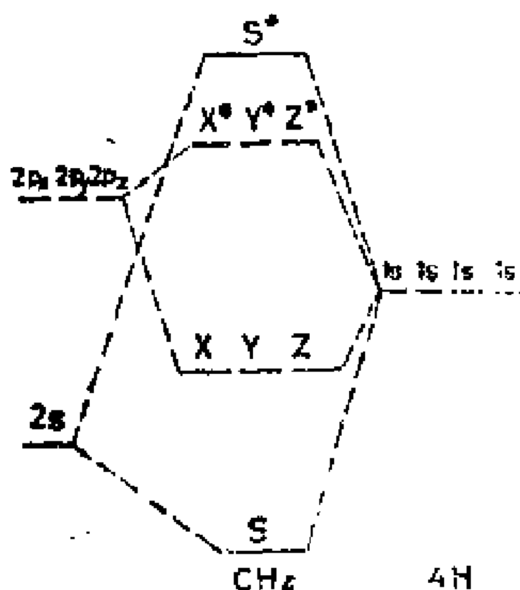


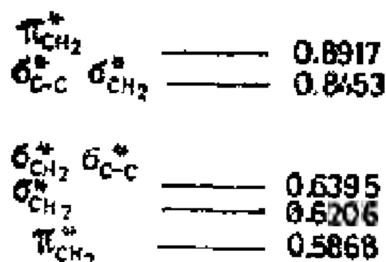
图5—12 甲烷分子轨道的能级

由非定域轨道组合成定域轨道，只是将分子的全部波函数（或将分子中的全部成键电子云）按照定域轨道设想的区域重新划分，所以定域轨道内的电子云分布，仅仅是运动遍及分子整体的许多电子在该定域轨道区域内的平均表现而已，而不是一个或两个电子局限在定域轨道内运动单独造成的结果。因此对于单个电子的运动来说，还必须应用真正的分子轨道即非定域分子轨道来描述。实验事实告诉我们，凡

是牵涉到与集体电子运动有关的分子性质，如键能、电荷密度或电偶极矩等，可以用定域轨道的模型得到合理的解释，而由单个电子行为所确定的分子性质，如分子电子光谱，电离能等，定域轨道模型就无能为力了。例如前面所提到的甲烷分子在紫外区有两个电子能级，用定域轨道的杂化概念所得到的四个能量相同的等性键轨道就难以解释。然而，对于一些复杂分子，当须要解释和预测分子中某些与局部电荷分布有关的性质时，为避免非定域轨道的比较复杂的计算时，往往采用简便的定域轨道模型就可以得到同样的结果，因此，至今定域轨道模型仍被广泛地应用着。

五、乙烯的分子轨道

乙烯分子是由两个碳原子和四个氢原子结合而成的。两个碳原子共有二个 2s，二个 $2p_x$，二个 $2p_y$、二个 $2p_z$ 这八个外层原子轨道，而四个氢原子共有四个 1s 轨道。根据 LCAO 分子轨道法，这十二个原子轨道共可组合成十二个分子轨道。它们的能级次序如图 5—13所示。其成键分子轨道的立体图形如图 5—14 所示[24]。



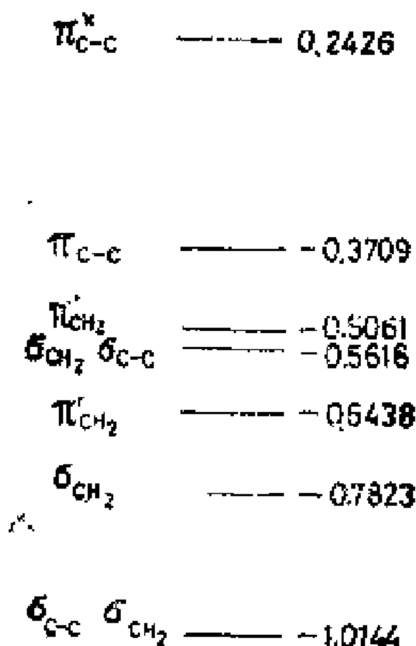


图5—13 乙烯分子轨道的能级图

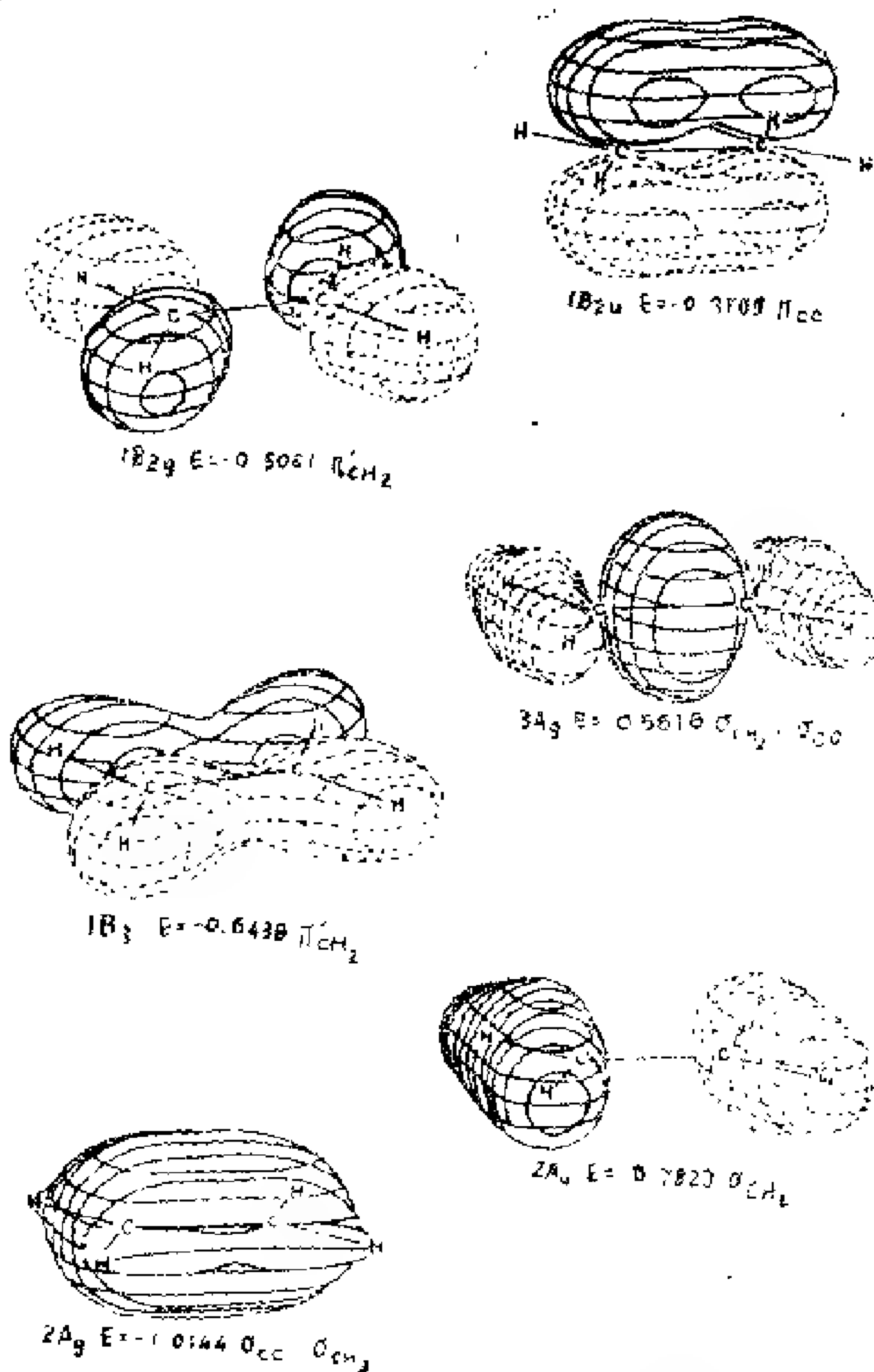


图5—14 乙烯成键分子轨道的立体图形

六、乙炔的分子轨道

乙炔分子是由两个碳原子和两个氢原子结合而成的。两个碳原子共有八个外层原子轨道，而两个氢原子共有两个1s 轨道。根据 LCAO 分子轨道法，这十个原子轨道共可组合成十个分子轨道。它们的能级次序如图 5—15所示。其成键分子轨道的立体图形如图5—16所示[24]。

$4\sigma_u$ ———— 1.3426

$4\sigma_g$ ———— 0.6541

$3\sigma_u$ ———— 0.4758

$1\pi_g$ ———— 0.3068

$1\pi_u$ ———— −0.4056

$3\sigma_g$ ———— −0.6563

$2\sigma_u$ ———— −0.7513

$2\sigma_g$ ———— −1.0048

图5—15　乙炔分子轨道能级图

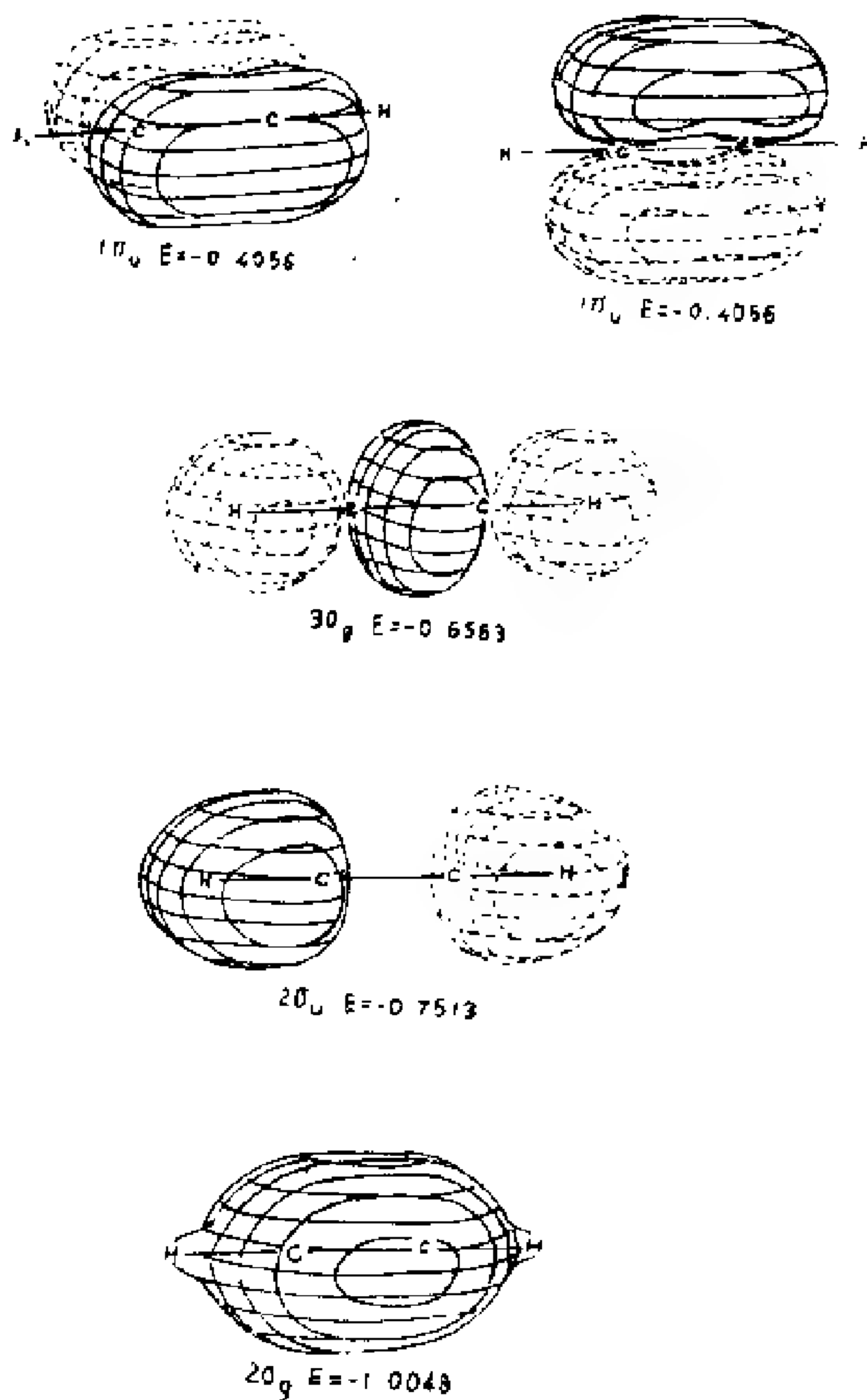


图5—16　乙炔成键分子轨道的立体图形

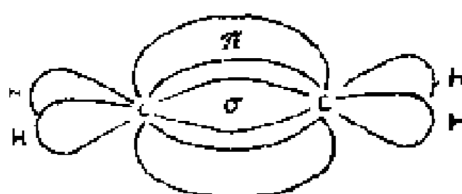
七、乙烯和乙炔的定域轨道

乙烯和乙炔的“真实”分子轨道即离域分子轨道已如上述。在实际工作中，为简便起见，还常常应用定域分子轨道模型来研究乙烯和乙炔分子的结构。

由物理测量获知乙烯分子 C_2H_4 具有对称的平面型结构，如图 5—17 所示。由图 5—17 可见，乙烯的分子轨道对于分子平面（取为xy平面）的反映，或为对称的或为反对称的。按定域键处理时，必须选择碳原子轨道使之符合这一对称



(a)



(b)

(a) 原子轨道的选择　(b) 定域轨道

图5—17　乙烯的结构

性；要做到这一点，只要将 2p 原子轨道沿着坐标轴选定即可；这样，$2p_z$ 轨道对于 xy 平面的反映是反对称的，而 2s、$2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道则是对称的。于是两个碳原子的 $2P_z$ 轨道的重迭，将产生类似于在讨论第二周期双原子分子时已经遇到过的 π 分子轨道；每个这样的分子轨道，都是真实分子轨道，因为它代表具有相应对称性的唯一可能的原子轨道组合。

于是每个碳原子还剩下三个价轨道在 xy 平面上。由这三个价轨道可以造出三个 sp^2 杂化轨道，用以形成键连碳原子及每个碳同两个氢相键连的定域轨道。结果所得图象在现今的教科书中已很常见。可用的乙炔图象如图5—18所示。由于乙炔是线型分子，如同第二周期的双原子分子那样，每个碳原子的两个 p 轨道用来生成一对相互垂直的π分子轨道，而余下的s 和p 轨道，则组合成 sp 杂化轨道。每个碳原子的一个杂化轨道用于它们自身键连以形成一个σ定域轨道，而其它两个杂化轨道，则用于形成和氢原子相键连的σ定域轨道。这里的π轨道也是“真实”分子轨道，而σ定域轨道则“似乎”是分子平面内电子的写照。



图5—18　乙炔的定域轨道图

定域轨道图象以简单的方式解释了重键的某些其它重要性质。第一，由杂化轨道的形状可以看到，在相邻碳原子间形成σ定域轨道的一对杂化轨道，将在某个确定核间距时重迭得最好，故在某一确定核间距时，键能有最大值。第二，借以形成π定域轨道的 p 轨道之间的重迭，将随核间距的减小而增加，当二核重合时达到最大值。因此，乙烯中双键的键长（1.34Å）小于乙烷中的碳—碳键长（1.53Å），这是σ键和π键之间两个相反因素折衷的结果，σ键反抗从它的最佳键长缩短，而π键则要求两个核愈近愈好。在乙炔分子中有两个π键，而σ键只有一个，σ键不得不做出更多的让步，于是键长就相应地减小了（1.20Å）。

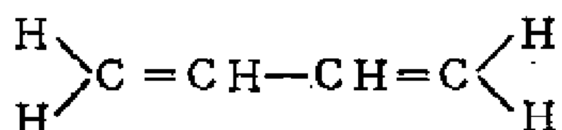
这一论证立即导致一个出乎预料的有意义的结论，即乙

炔分子中的π键一定比乙烯分子中的π键强些，乙炔分子中的π电子要被结合得更紧。从实验上观察到的电离势（乙炔11.4电子伏；乙烯10.5电子伏）支持这个结论。由此可见，凡属通过π电子形成给与电子键的反应，乙炔的活性总是小于乙烯；实际情况确是如此，例如亲电加成及与金属原子生成π络合物的反应就是这样。如象乙炔难和溴水作用，这一现象曾使那些未做过预试，而企图以此作为示教实验的历代化学工作者所困窘。破坏乙炔分子中三键的反应所放出的热量比乙烯的相应反应所放热量要大，然而，多余的能量是来自σ键张力（这里的“σ键张力”是指乙炔分子中碳-碳键长较短，σ轨道重迭得不是最好，从而产生张力）的解除，而并非由于π键的任何减弱。因此，某些有机化学教科书中讲“乙炔比乙烯更容易发生加成反应”是一个流行性的错误。

第 六 章

共轭分子的分子轨道

现在我们开始讨论多烯烃共轭分子，最简单的稳定分子是丁二烯 1，3（以下简称丁二烯）。过去按照电子配对法所得到的价键结构式如下所示：



即认为丁二烯分子中的π电子是属于两个与乙烯等同的π键，果真如此，则丁二烯的氢化热应该是乙烯的氢化热（-32.7千卡/克分子）的两倍，但实验值却是-56.64千卡/克分子，同时在协同反应(即一步反应)时，往往多是出现 1,4 位置上的加成，而不是两个π键全部起加成作用。根据测定，丁二烯分子中的两个碳—碳双键键长为 1.344Å，比乙烯分子中的双键键长（1.338Å）要长些，而分子中间的碳—碳单键键长则比一般的烷烃分子中的碳—碳单键键长（1.53Å）要短0.06Å。可见丁二烯分子中的π电子不能看成是属于两个互相独立的纯碎乙烯类型的π键。由于价键结构式不能确切地反映这些实验事实，因此就笼统地称它为共轭现象。利用分子轨道理论处理这种共轭分子，可以得到满意的解释。

一、Hückel 分子轨道法（HMO法）

丁二烯分子中 π 电子的 Schrödinger 本征方程是：

$$H\psi=E\psi$$

我们用变分法来解此方程，首先将等式二边同乘以 ψ（假定 ψ 为实波函数）：

$$\psi H\psi=\psi E\psi=E\psi^2$$

再把等式二边同乘以体积元 $d\tau$ 并积分之：

$$\int\psi H\psi d\tau=E\int\psi^2 d\tau$$

故 $$E=\frac{\int\psi H\psi d\tau}{\int\psi^2 d\tau}$$

这就是在进行变分处理时的能量公式。根据变分原理：

假定 ψ_1、ψ_2、ψ_3、……即 $\psi_i\neq\psi$

且 E_1、E_2、E_3、……即 $E_i\neq E$

则必有 $E_i>E$

其中 ψ_i 称为试探函数或变分函数，ψ 是真实函数，E_i 是试探函数所对应的能量，E是真实函数的能量。在试探函数的能量 E_i 中，其能量最低者最接近真实函数的能量E，但却总是要高于E。试探函数的选择在原则上是任意的，因为原函数的类型事先并不知道。但是即使所选的试探函数的类型与原函数不同，通过增多参数也可以逼近真实函数。如果参数选得恰当，则不仅运算简捷，而且能使计算结果更加接近真实函数。

我们根据对称性原则，把位于同一平面上的四个碳原子和六个氢原子之间的 σ 键骨架用定域轨道模型处理，然后用

LCAO 分子轨道法把四个碳原子的 $2p_z$ 轨道单独组成下列一组分子轨道：

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

我们不妨就把这一组分子轨道作为试探函数，将上式代入上述的变分法能量公式，则有

$$E = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4) H (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4)^2 d\tau}$$

先把其分母展开：

$$\begin{aligned}\int \psi^2 d\tau &= \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4)^2 d\tau \\ &= c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau + c_3^2 \int \phi_3^2 d\tau + c_4^2 \int \phi_4^2 d\tau \\ &\quad + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 d\tau + 2c_1c_3 \int \phi_1\phi_3 d\tau + 2c_1c_4 \int \phi_1\phi_4 d\tau \\ &\quad + 2c_2c_3 \int \phi_2\phi_3 d\tau + 2c_2c_4 \int \phi_2\phi_4 d\tau + 2c_3c_4 \int \phi_3\phi_4 d\tau\end{aligned}$$

已知非相邻的碳原子的 $2p_z$ 轨道之间重迭程度很小，可以忽略，故上式中属于非相邻碳原子的重迭积分可视为零，即

$$\int \phi_1\phi_3 d\tau = \int \phi_1\phi_4 d\tau = \int \phi_2\phi_4 d\tau = 0$$

其它的相邻碳原子间的重迭积分虽然不等于零，但比较小，例如 $S_{12} = \int \phi_1\phi_2 d\tau$ 约为0.25，计算表明，把它们忽略对结果的准确性无明显的影响，因此为了简便起见，就把所有的重迭积分都当作零。已知各个 ϕ 都是归一化的，即

$$\int \phi_1^2 d\tau = \int \phi_2^2 d\tau = \int \phi_3^2 d\tau = \int \phi_4^2 d\tau = 1$$

于是 $\int \psi^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2$

其次，我们展开上述能量公式中的分子 $\int \psi H \psi d\tau$：

$$\begin{aligned}\int \psi H \psi d\tau &= \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4) H (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \\ &\quad + c_3\phi_3 + c_4\phi_4) d\tau \\ &= c_1^2 \int \phi_1 H \phi_1 d\tau + c_1c_2 \int \phi_1 H \phi_2 d\tau + c_1c_3 \int \phi_1 H \phi_3 d\tau\end{aligned}$$

$$+ c_1c_4\int\phi_1H\phi_4d\tau + c_2c_1\int\phi_2H\phi_1d\tau$$
$$+ c_2^2\int\phi_2H\phi_2d\tau + c_2c_3\int\phi_2H\phi_3d\tau$$
$$+ c_2c_4\int\phi_2H\phi_4d\tau + c_3c_1\int\phi_3H\phi_1d\tau$$
$$+ c_3c_2\int\phi_3H\phi_2d\tau + c_3^2\int\phi_3H\phi_3d\tau$$
$$+ c_3c_4\int\phi_3H\phi_4d\tau + c_4c_1\int\phi_4H\phi_1d\tau$$
$$+ c_4c_2\int\phi_4H\phi_2d\tau + c_4c_3\int\phi_4H\phi_3d\tau + c_4^2\int\phi_4H\phi_4d\tau$$

对于上式，我们把非相邻碳原子之间的交换积分都视为零，即

$$\int\phi_1H\phi_3d\tau = \int\phi_1H\phi_4d\tau = \int\phi_2H\phi_4d\tau = \int\phi_3H\phi_1d\tau$$
$$= \int\phi_4H\phi_1d\tau = \int\phi_4H\phi_2d\tau = 0$$

当 ϕ_i 都是碳原子的同一种原子轨道时，可定义各碳原子的 Coulomb 积分为 α、相邻碳原子之间的交换积分为 β，即

$$\int\phi_1H\phi_1d\tau = \int\phi_2H\phi_2d\tau = \int\phi_3H\phi_3d\tau = \int\phi_4H\phi_4d\tau = \alpha$$
$$\int\phi_1H\phi_2d\tau = \int\phi_2H\phi_1d\tau = \int\phi_2H\phi_3d\tau = \int\phi_3H\phi_2d\tau$$
$$= \int\phi_3H\phi_4d\tau = \int\phi_4H\phi_3d\tau = \beta$$

于是，上式可简化为：

$$\int\psi H\psi d\tau = (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha + (c_1c_2 + c_2c_1 + c_2c_3$$
$$+ c_3c_2 + c_3c_4 + c_4c_3)\beta$$
$$= (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)\beta$$

故有

$$E = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)\beta}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2}$$

或 $E(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2) = (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha$
$+ 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)\beta$

若使试探函数的能量E有最小值（最接近真实函数的能量），就必须满足极值条件：即 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$，以能量E分别对

各系数 c_1、c_2、c_3、c_4 求极值，即

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}=0,\quad \frac{\partial E}{\partial c_2}=0,\quad \frac{\partial E}{\partial c_3}=0,\quad \frac{\partial E}{\partial c_4}=0$$

即可获得下列一组联立方程：

$$\begin{cases} c_1(\alpha-E)+c_2\beta = 0 \\ c_1\beta+c_2(\alpha-E)+c_3\beta = 0 \\ c_2\beta+c_3(\alpha-E)+c_4\beta = 0 \\ c_3\beta+c_4(\alpha-E)=0 \end{cases}$$

此组联立方程的常数项均为零，且各未知系数 c_1、c_2、c_3、c_4 均为一次方，故它们乃是齐次线性方程组。这种类型的方程，在天文学上曾经被用来计算行星的运动，其轨道半长轴长久不变，故有人称之为长期方程，现在通称为久期方程。根据线性代数中的 Cramer 定理[25]，上述的久期方程要得到非零的一套 c_i 解，就要求其系数行列式必为零，即

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0$$

为了使行列式中的变量表现得更简单一些，我们用 β 去除各元，并令 $\frac{\alpha-E}{\beta}=x$，则上面的行列式即可简化为：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0$$

因为这种行列式是久期方程的系数行列式，所以常被称为久

期行列式。现在我们把它展开：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\cdot\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + 0 - 0$$

$$= x(x^3-2x)-(x^2-1)$$

$$= x^4-3x^2+1$$

于是 $x^4-3x^2+1=0$

这种由久期行列式所展开的多项式称为本征多项式。现在我们对此本征多项式进行因式分解：

$$x^4-3x^2+1$$
$$= x^4-x^2-(x^2-1)-x^2$$
$$= x^2(x^2-1)-(x^2-1)-x^2$$
$$= (x^2-1)(x^2-1)-x^2$$
$$= (x^2-1)^2-x^2$$
$$= (x^2-1+x)(x^2-1-x)$$
$$= (x^2+x-1)(x^2-x-1)$$

则有 $x=\frac{-1\pm\sqrt{5}}{2}$ 和 $x=\frac{1\pm\sqrt{5}}{2}$

由于 $\sqrt{5}=2.2361$，故可得到 x 的四个根，并由 $\frac{\alpha-E}{\beta}=x$ 中得到相应的四个能级：

$x_1=-1.618$ $\qquad E_1=\alpha+1.618\beta$

$x_2=-0.618$ $\qquad E_2=\alpha+0.618\beta$

$x_3=0.618$ $\qquad E_3=\alpha-0.618\beta$

$x_4=1.618$ $\qquad E_4=\alpha-1.618\beta$

我们取这些解中的一个（$x_1=-1.618$）代入上述久期方程，则有

$-1.618c_1+c_2=0$　　即 $c_2=1.618c_1$

$c_1-1.618c_2+c_3=0$　即 $c_3=-c_1+1.618c_2=1.618c_1$

$1.618c_1-1.618c_4=0$　即 $c_4=c_1$

从原子轨道线性组合系数的归一化条件

$$c_1^2+c_2^2+c_3^2+c_4^2=1$$

我们有

$$c_1^2+(1.618c_1)^2+(1.618c_1)^2+c_1^2=1$$

$$c_1^2+2.618c_1^2+2.618c_1^2+c_1^2=1$$

$$7.236c_1^2=1$$

$$c_1=\pm\frac{1}{\sqrt{7.236}}=\pm 0.3717$$

因为波函数的符号只有相对意义，而无绝对意义，所以其整体符号是不重要的，我们可以取正号的解，因此

$$c_1=0.3717$$

$$c_2=1.618c_1=1.618\times 0.3717=0.6014$$

$$c_3=1.618c_1=1.618\times 0.3717=0.6014$$

$$c_4=c_1=0.3717$$

于是 $\psi_1=0.3717\phi_1+0.6014\phi_2+0.6014\phi_3+0.3717\phi_4$，把 x_2、x_3、x_4 的数值逐个代入上述久期方程，用同样的方法可以分别得到其余三个分子轨道：

$$\psi_2=0.6014\phi_1+0.3717\phi_2-0.3717\phi_3-0.6014\phi_4$$

$$\psi_3=0.6014\phi_1-0.3717\phi_2-0.3717\phi_3+0.6014\phi_4$$

$$\psi_4=0.3717\phi_1-0.6014\phi_2+0.6014\phi_3-0.3717\phi_4$$

这些轨道图示于图6—1中。

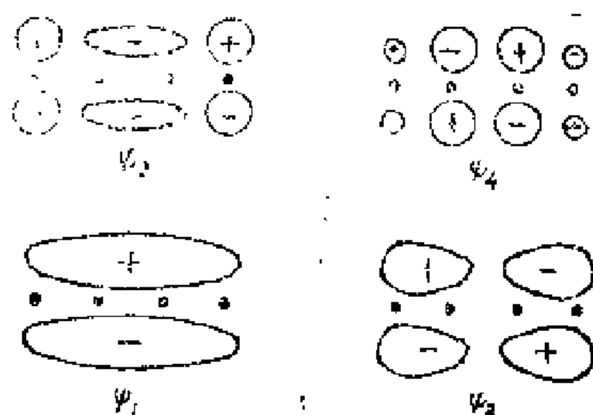


图6—1　丁二烯的π型分子轨道

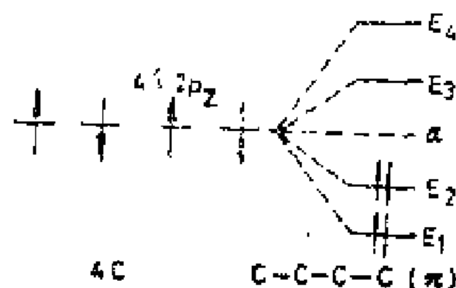


图6—2　丁二烯分子π轨道能级图

丁二烯分子的π轨道能级图如图6—2所示。由图6—2可见，ψ_1—ψ_4是能量增高的次序，故在基态条件下，当四个碳原子上的四个$2p_z$电子转入对应E_1和E_2能级的成键轨道ψ_1和ψ_2时，就形成了包含四个碳原子的大π键。这个大π键的键能根据上述能级图可计算为：

$$
\begin{aligned}
&4\alpha-(2E_1+2E_2)\\
&=4\alpha-2(\alpha+1.618\beta+\alpha+0.618\beta)\\
&=4\alpha-4\alpha-4.472\beta\\
&=-4.472\beta
\end{aligned}
$$

当把丁二烯的π键看成两个类似乙烯的π键时，键能则为-4β，可见由于大π键的形成，产生了额外的稳定化能量-0.472β，这种能量过去称为共轭能，现在又称为非定域能（即由于电子的运动区域扩大而引起的能量降低值），也有人称为共振能。以上是指π电子的整体而言，即丁二烯的热稳定性要比乙烯好，但就个别电子来讲，乙烯的π电子是处

在能级 $E=\alpha+\beta$ 的轨道中，与丁二烯 π 电子的两个能级 E_1、E_2 比较，$E_1<E<E_2$，即丁二烯的大 π 键中有二个电子的能量要比乙烯的 π 电子能量高，也就是比较活泼，所以丁二烯的加成反应活性和 π 络合活性都要比乙烯高。实验测出 E_2 值为 −9.08 电子伏特，E_1 值为 −12.2 电子伏特，而乙烯的 E 值为 −10.5 电子伏特，证实了以上的预言。

从上述丁二烯 π 电子的波函数形式，可以用下列轨道图形及其包络线来表示分子轨道中的相位关系。把各个 $2p_z$ 轨道的大小画成与其系数近似成比例，因为这些系数相当于 $2p_z$ 轨道对该分子轨道的贡献。

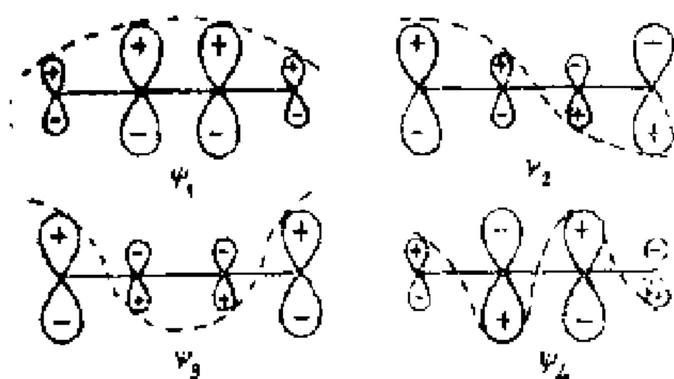


图6−3　丁二烯 $2p_z$ 轨道的相位变化

在图 6—3 中，可以从各个 $2p_z$ 轨道的相位（即波函数的正、负号）变化看到分子轨道 ψ_1、ψ_2、ψ_3 和 ψ_4 在键轴上的节点数各为 0、1、2、3 个，和原子轨道的情况一样，节点越多，能量越高。在键轴上有节点，这说明在该区域内电子云密度很小，不起成键作用，ψ_1 在碳—碳原子之间的三个键轴都起成键作用，故能量最低；而 ψ_4 在碳—碳原子之间的三个键轴上都不起成键作用，或者说都起反键作用，故能量最高，填满电子的最高能级的分子轨道为 ψ_2，最低能量的空轨道为 ψ_3，在化学反应中，主要是这两种轨道参与变化，故最高占据轨道和最低空轨道又合称为前线轨

道（详见第十章）。从图6—3中可以看出，丁二烯的前线轨道两端碳原子上的轨道系数都比中间的大，故按照轨道最大重迭原则，一步的加成反应容易发生在1，4位置上，当然，从空间效应上来看，也有利于在端点上起反应。

在上面用LCAO分子轨道法处理丁二烯分子的过程中，为了简化久期行列式而使计算简化，曾做了以下几个假定：

1． 把Coulomb积分视为一个常数，$H_{ij}=\alpha_i$（当$i=j$时），α_i即为碳原子的第i个原子轨道上的电子电离能；

2． 把非相邻碳原子的交换积分当作零，而把所有相邻碳原子的交换积分都看成等于一个常数β，即$H_{ij}=0$（当$i\neq j\pm1$时），$H_{ij}=\beta$（当$i=j\pm1$时）；

3． 不同碳原子的重迭积分都忽略了，即$S_{ij}=0$（当$i\neq j$时）。

以这些假定作为前提的分子轨道处理方法通常称为Hückel分子轨道法，简称为HMO法。

这种方法的近似性所带来的与实验事实的偏差，主要是在第1和第2个假定上。第1个假定中把Coulomb积分视为未成键前原子轨道上的电子电离能，它的数值与分子中其它原子的存在无关，实际上是把分子中其它原子核和其它电子对该原子轨道上的电子作用（即Hamilton算符中相应的位能项）忽略了，甚至连核间的排斥能也忽略了。在一些碳氢化合物分子中，当碳原子实质上都近于电中性时，其它原子核和其它电子对碳原子轨道上电子的作用大体上可近似地互相抵销，因此这个假定还可适用。而当分子极性较大或形成离子时，这个假定往往要使HMO法造成比较大的误差。第2个假定中忽略了非相邻碳原子的交换积分本身就是一种近似，

再把相邻碳原子的交换积分都看成一个固定常数，这也是无视各对相邻碳原子的相互作用并不相同的事实，因此造成误差也是很自然的。例如丁二烯有顺式和反式两种几何异构体，用 HMO 法计算它们的能量都得到相同的数值，这就是因为忽略了非相邻碳原子的相互作用所致。但是，由于 β 数值不是从计算得来的，而是通过实验数据换算过来的，因此由这个假定所带来的误差或多或少被抵销了一部分。

Hückel 分子轨道法虽然不适用于作为精确定量计算分子性质的一种方法（尤其是对于极性较大的分子和离子），但它能以定性或半定量的方式普遍说明一些化学现象，尤其是描述共轭分子处于基态时的情况是相当成功的。鉴于它的计算方法比较简便，容易被一般的有机化学工作者所掌握，因此仍然广泛地被应用在有机化学电子理论中。

二、电荷密度

分子中第 i 个碳原子附近的 π 电子电荷密度 ρ_i 等于填充电子的各个 π 轨道在该碳原子附近的电荷密度 $\rho_i^{(1)}$、$\rho_i^{(2)}$、$\rho_i^{(3)}$……的总和。其中

$$\rho_i^{(1)} = \nu_1 c_{1i}^2$$

$$\rho_i^{(2)} = \nu_2 c_{2i}^2$$

$$\rho_i^{(3)} = \nu_3 c_{3i}^2$$

……

在上式中，ν_1、ν_2、ν_3……分别代表在第 1、2、3……个 π 轨道中所填充的电子数，可以为 0、1 或 2。c_{1i}、c_{2i}、c_{3i}……分别是第 1、2、3……个 π 轨道中第 i 个原子轨道的系数。

例如在丁二烯分子中，填充电子的π轨道有两个，即ψ_1和ψ_2。前已述及

$$\psi_1=0.3717\phi_1+0.6014\phi_2+0.6014\phi_3+0.3717\phi_4$$

$$\psi_2=0.6014\phi_1+0.3717\phi_2-0.3717\phi_3-0.6014\phi_4$$

在基态下，ψ_1和ψ_2各填充两个电子，即$\nu_1=2$，$\nu_2=2$，故各个碳原子附近的电荷密度为：

$$\rho_1=\rho_1^{(1)}+\rho_1^{(2)}=\nu_1 c_{1,1}^2+\nu_2 c_{2,1}^2=2\times(0.3717)^2+2\times(0.6014)^2=1.000$$

$$\rho_2=\rho_2^{(1)}+\rho_2^{(2)}=\nu_1 c_{1,2}^2+\nu_2 C_{2,2}^2=2\times(0.6014)^2+2\times(0.3717)^2=1.000$$

$$\rho_3=\rho_3^{(1)}+\rho_3^{(2)}=\nu_1 c_{1,3}^2+\nu_2 C_{2,3}^2=2\times(0.6014)^2+2\times(-0.3717)^2=1.000$$

$$\rho_4=\rho_4^{(1)}+\rho_4^{(2)}=\nu_1 c_{1,4}^2+\nu_2 c_{2,4}^2=2\times(0.3717)^2+2\times(-0.6014)^2=1.000$$

由此可见，丁二烯分子中四个碳原子附近的π电子电荷密度都相等，均为1。

三、键　　级

在经典结构理论中，常以键的数目表示键级(即键序)，例如碳—碳单键和双键各以1和2来表示键级，故键级是整数值。分子轨道理论认为，键级既然是表示两个相邻原子间的成键强度的，那么它就应该与两个相邻原子的原子轨道的重迭有关系，而原子轨道之间重迭程度的大小与该两个原子轨道在组成分子轨道时所做的贡献有关。因此，在某分子轨道中一个电子对相邻两个原子间所提供的键级就可以看成是

该两个原子轨道的系数乘积。例如 r、s 两个相邻原子，分子轨道 ψ_i 中的一个电子对它们的键级的贡献为：

$$P_{rs}^{(i)}=C_{ir}\cdot C_{is}$$

两个相邻原子间的总键级等于填充电子的各个分子轨道对该两个原子间所提供的键级之总和。非相邻原子间的键级一般为零。例如丁二烯分子中的 π 键在各个碳原子之间 的 键 级为：

$c_1—c_2$： $P_{1,2}^{(1)}=0.3717\times0.6014=0.2235$

$$P_{1,2}^{(2)}=0.6014\times0.3717=0.2235$$

$$P_{1,2}=2P_{1,2}^{(1)}+2P_{1,2}^{(2)}=2\times0.2235+2\times0.2235=0.894$$

$c_2—c_3$： $P_{2,3}^{(1)}=0.6014\times0.6014=0.3617$

$$P_{2,3}^{(2)}=0.3717\times(-0.3717)=-0.1382$$

$$P_{2,3}=2P_{2,3}^{(1)}+2P_{2,3}^{(2)}=2\times0.3617+2\times(-0.1382)$$
$$=0.447$$

$c_3—c_4$： $P_{3,4}^{(1)}=0.6014\times0.3717=0.2235$

$$P_{3,4}^{(2)}=(-0.3717)\times(-0.6014)=0.2235$$

$$P_{3,4}=2P_{3,4}^{(1)}+2P_{3,4}^{(2)}=2\times0.2235+2\times0.2235=0.894$$

由此可见，丁二烯分子中的 π 键在 $c_1—c_2$ 和 $c_3—c_4$ 之间的键级较高，为0.894，而在 $c_2—c_3$ 之间的键级较低，仅为0.447。

四、自 由 价

在经典理论中提出剩余价的概念，即原子在成键过程中

尚残留一部分原子价，或称之为自由价。分子轨道理论认为，分子中某原子总的成键度 N_r 可用该原子与周围其它原子的键级总和来表示。σ 键的键级为1，对于碳原子的最大可能的成键度 N_{max}，一般认为是4.732（见附录二），因此自由价 F_r 就定义为：$F_r = N_{max} - N_r$。

例如丁二烯分子中各个碳原子的自由价为：

$$F_1 = 4.732 - (1+1+1+0.894) = 0.838$$

$$F_2 = 4.732 - (1+1+1+0.894+0.447) = 0.391$$

$$F_3 = F_2 = 0.391; \qquad F_4 = F_1 = 0.838$$

由此可见，在丁二烯分子中，c_1 和 c_4 的自由价较大，为0.838，而 c_2 和 c_3 的自由价较小，仅为0.391。

五、分子图

把电荷密度、键级和自由价的数值标在分子中的碳原子骨架上，即构成分子图。例如丁二烯的分子图如图6—4所示。

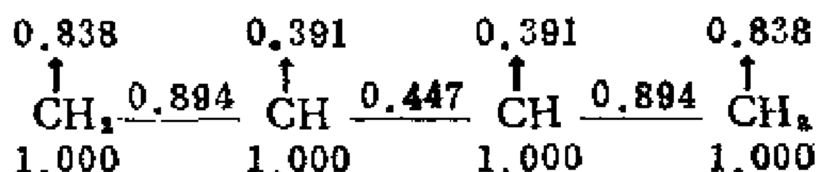


图6—4　丁二烯的分子图

在图6—4中，自由价以箭头表示，以区别于电荷密度。利用分子图就可以粗略地估计分子中各个键的极性，并可大致判断各个原子在反应中的化学活性大小。例如利用电荷密度（更严格一些，应利用前线轨道的电荷密度）可以判断在离

子型反应中各个原子的活性大小，而在自由基反应中，则以自由价的大小来判定反应主要应该发生在哪些原子位置上。其具体判断原则如下：

1． 亲电基团多在反应物分子中电荷密度最大的位置上起反应；

2． 亲核基团多在反应物分子中电荷密度最小的位置上起反应；

3． 自由基多在反应物分子中自由价最大的位置上起反应；

4． 如果在反应物分子中的各个位置上的电荷密度都相等，则亲电基团、亲核基团和自由基都多在反应物分子中自由价最大的位置上起反应。

这种只考虑反应的始态不考虑反应的过程的理论称为静态理论。分析一下丁二烯的分子图，就会发现：分子中四个碳原子附近的电荷密度都相等，c_1 和 c_4 的自由价较大，c_2 和 c_3 的自由价较小。根据上述原则的第 4 条可以得出结论：亲电基团、亲核基团和自由基必将多在分子中的第 1 位和第 4 位上起反应，实验结果确实如此。但是不要忘记，由上述方法所给出的分子图虽然在反映分子性能上比旧的价键结构式前进了一步，但它仍然是一种近似的表达方式。

六、己三烯的分子轨道[21]

己三烯 1，3，5（以下简称己三烯）比丁二烯多两个碳原子。运用上述处理丁二烯分子的 Hückel 分子轨道法可以求出己三烯 π 型分子轨道的能级和线性组合系数，并可由此

进一步求出电荷密度、键级和自由价等数值，从而可以绘出其分子图，并根据分子图对分子中各个碳原子的化学活泼性做出正确的判断。

1. 已三烯 π 轨道的能级

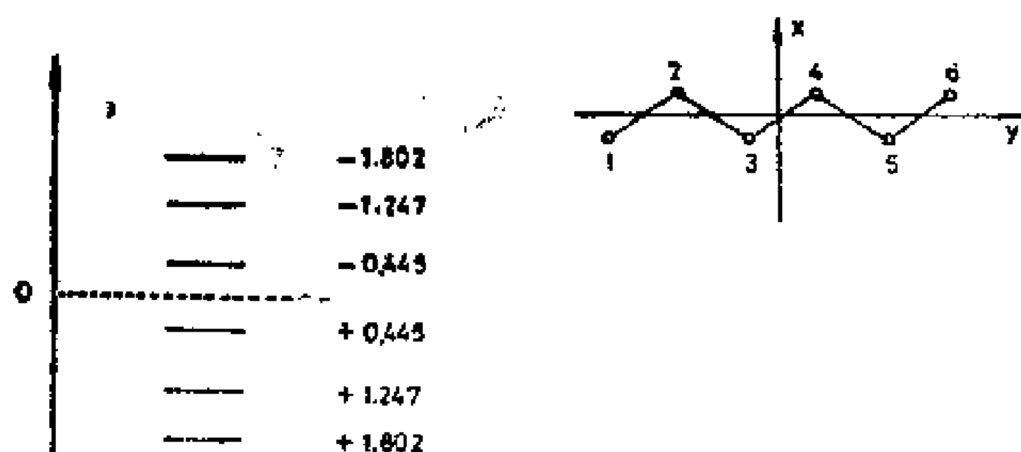


图6—5 已三烯 π 轨道的能级图

2. 已三烯的 π 轨道

在已三烯分子中共有六个碳原子的 $2p_z$ 轨道参加组合，故共可组成六个 π 型分子轨道，其中三个能量较低者为成键轨道，另三个能量较高者为反键轨道，现列出如下：

$$\psi_1=0.232\phi_1+0.418\phi_2+0.521\phi_3+0.521\phi_4+0.418\phi_5+0.232\phi_6$$

$$\psi_2=0.418\phi_1+0.521\phi_2+0.232\phi_3-0.232\phi_4-0.521\phi_5-0.418\phi_6$$

$$\psi_3=0.521\phi_1+0.232\phi_2-0.418\phi_3-0.418\phi_4+0.232\phi_5+0.521\phi_6$$

$$\psi_4=0.521\phi_1-0.232\phi_2-0.418\phi_3+0.418\phi_4$$
$$+0.232\phi_5-0.521\phi_6$$
$$\psi_5=0.418\phi_1-0.521\phi_2+0.232\phi_3+0.232\phi_4$$
$$-0.521\phi_5+0.418\phi_6$$
$$\psi_6=0.232\phi_1-0.418\phi_2+0.521\phi_3-0.521\phi_4$$
$$+0.418\phi_5-0.232\phi_6$$

3. 己三烯的分子图

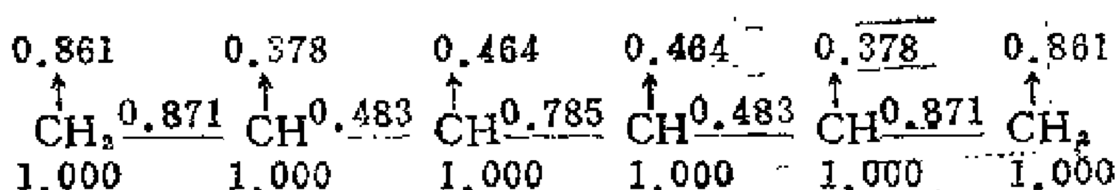


图6—6 己三烯的分子图

由图 6 — 6 可见，己三烯分子中六个碳原子的电荷密度都相等，而 c_1 和 c_6 的自由价最大，因此亲电基团、亲核基团和自由基都多在 c_1 和 c_6 上起反应。

七、苯的分子轨道[21]

苯环中的六个碳原子的轨道均为 sp^2 杂化，每个碳原子以二个 sp^2 杂化轨道与两个相邻碳原子形成碳—碳 σ 键，以一个 sp^2 杂化轨道与氢原子形成碳—氢 σ 键，各个碳原子未参加杂化的 $2p_z$ 轨道的对称轴均垂直于苯环的共轭平面，它们彼此互相平行，肩并肩地重迭，形成包含有六个 π 电子的芳香大 π 键。

1. 苯的 π 轨道的能级

六个 $2p_z$ 轨道必然组合成六个 π 型分子轨道，它们的能

级如图 6 — 7 所示。

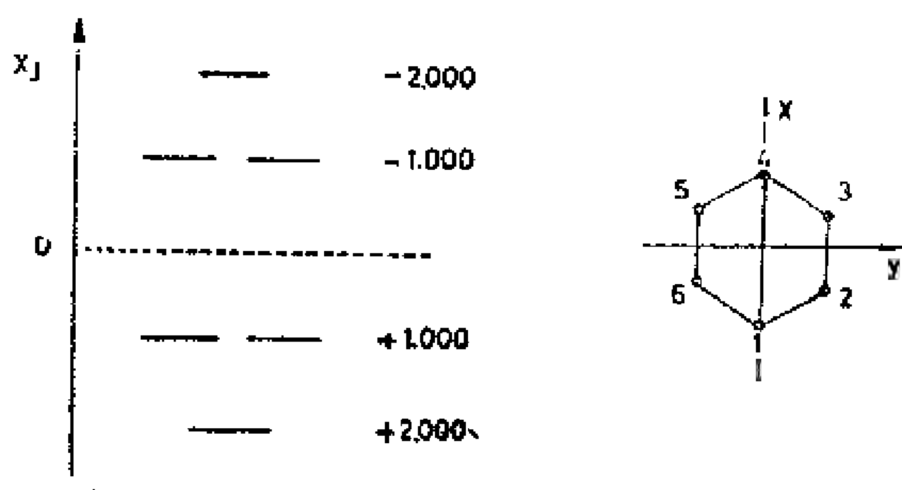


图6 -7 苯的π轨道能级图

2. 苯分子的π轨道

在苯分子的六个π轨道中，三个能级较低者为成键轨道，其余三个轨道能量较高，为反键轨道，现列出如下：

$$\psi_1=0.408\phi_1+0.408\phi_2+0.408\phi_3+0.408\phi_4+0.408\phi_5+0.408\phi_6$$

$$\psi_2=0.500\phi_2+0.500\phi_3-0.500\phi_5-0.500\phi_6$$

$$\psi_3=0.577\phi_1+0.289\phi_2-0.289\phi_3-0.577\phi_4-0.289\phi_5+0.289\phi_6$$

$$\psi_4=-0.577\phi_1+0.289\phi_2+0.289\phi_3-0.577\phi_4+0.289\phi_5+0.289\phi_6$$

$$\psi_5=0.500\phi_2-0.500\phi_3+0.500\phi_5-0.500\phi_6$$

$$\psi_6=-0.408\phi_1+0.408\phi_2-0.408\phi_3+0.408\phi_4-0.408\phi_5+0.408\phi_6$$

3. 苯的分子图

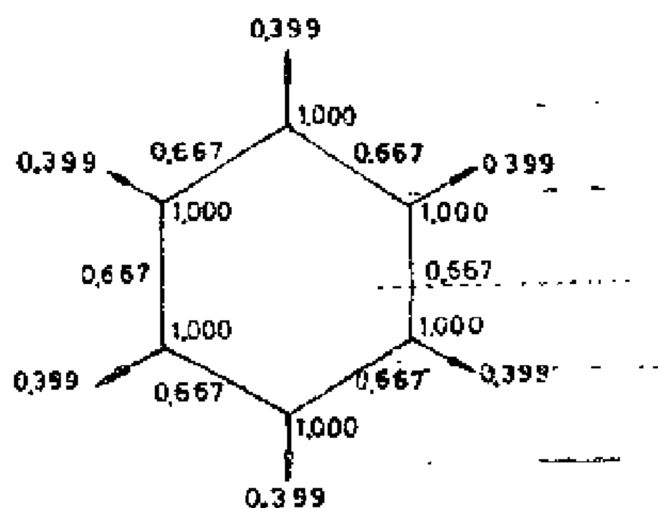


图6—8　苯的分子图

由图6—8可见，苯分子中各个碳原子的电荷密度都相等，它们的自由价也都相等，苯环中各个碳原子在离子型反应和自由基反应中的化学活性都相同。苯分子中各个碳—碳π键键级均为0.667，总键级均为1.667，故六个碳—碳键应是等同的，实验已测定出六个碳—碳键的键长均为1.397Å，完全证实了这一估计。

八、萘的分子轨道[21]

1. 萘的π轨道的能级

萘环是由两个苯环稠合而成的，共有十个碳原子。十个碳原子的 $2p_z$ 轨道共组合成十个π型分子轨道，其能级如图6—9所示：

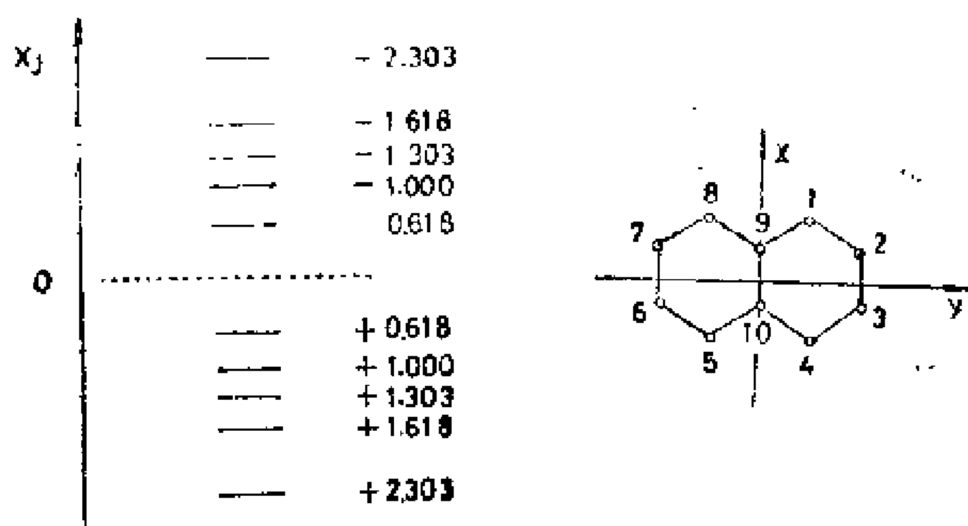


图6—9　萘的π轨道能级图

2.　萘分子的π轨道

$$\begin{aligned}\psi_1=&0.301\phi_1+0.231\phi_2+0.231\phi_3+0.301\phi_4\\&+0.301\phi_5+0.231\phi_6+0.231\phi_7+0.301\phi_8\\&+0.461\phi_9+0.461\phi_{10}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_2=&0.263\phi_1+0.425\phi_2+0.425\phi_3+0.263\phi_4\\&-0.263\phi_5-0.425\phi_6-0.425\phi_7-0.263\phi_8\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_3=&0.400\phi_1+0.174\phi_2-0.174\phi_3-0.400\phi_4\\&-0.400\phi_5-0.174\phi_6+0.174\phi_7+0.400\phi_8\\&+0.347\phi_9-0.347\phi_{10}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_4=&0.408\phi_2+0.408\phi_3+0.408\phi_6+0.408\phi_7\\&-0.408\phi_9-0.408\phi_{10}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_5=&0.425\phi_1+0.263\phi_2-0.263\phi_3-0.425\phi_4\\&+0.425\phi_5+0.263\phi_6-0.263\phi_7-0.425\phi_8\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_6=&-0.425\phi_1+0.263\phi_2+0.263\phi_3-0.425\phi_4\\&+0.425\phi_5-0.263\phi_6-0.263\phi_7+0.425\phi_8\end{aligned}$$

$$\psi_7 = 0.408\phi_2 - 0.408\phi_3 - 0.408\phi_6 + 0.408\phi_7 - 0.408\phi_8 + 0.408\phi_{10}$$

$$\psi_8 = -0.400\phi_1 + 0.174\phi_2 + 0.174\phi_3 - 0.400\phi_4 - 0.400\phi_5 + 0.174\phi_6 + 0.174\phi_7 - 0.400\phi_8 + 0.347\phi_9 + 0.347\phi_{10}$$

$$\psi_9 = -0.263\phi_1 + 0.425\phi_2 - 0.425\phi_3 + 0.263\phi_4 - 0.263\phi_5 + 0.425\phi_6 - 0.425\phi_7 + 0.263\phi_8$$

$$\psi_{10} = -0.301\phi_1 + 0.231\phi_2 - 0.231\phi_3 + 0.301\phi_4 + 0.301\phi_5 - 0.231\phi_6 + 0.231\phi_7 - 0.301\phi_8 + 0.461\phi_9 - 0.461\phi_{10}$$

3. 萘的分子图

由图6—10可以看出，萘分子中的十个碳原子的电荷密度都相等，但是c_1、c_4、c_5、c_8的自由价较大(0.453)，而c_2、c_3、c_6、c_7的自由价较小(0.404)。因此，亲电基团、亲核基团和自由基都必将多在第1、4、5、8位（即α位）起反应。由此可见，α位碳原子的活性较大，乃是由于它们的自由价较大所造成的。

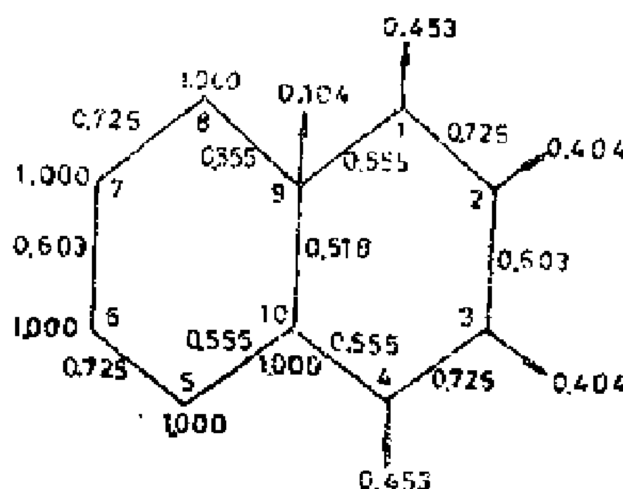


图6—10　萘的分子图

值得注意的是：许多有机化学教科书按照价键理论的观点把萘的α位碳原子活性较大的原因说成是α位碳原子的电

荷密度较大，这显然是不正确的。因为这种说法虽能解释亲电反应容易在α位发生，但是却不能解释为什么亲核反应也容易在α位发生。尽管如此，这种说法毕竟还包含着真理的胚芽。让我们仔细地观察一下萘分子的前线轨道，就不难发现其中的奥妙。原来，在最高占据轨道ψ_5的线性表达式中，ϕ_1、ϕ_4、ϕ_5、ϕ_8的系数绝对值均为0.425，而ϕ_2、ϕ_3、ϕ_6、ϕ_7的系数绝对值均为0.263，即α位的系数绝对值大于β位的系数绝对值。由此可见，α位的前线轨道(即最高占据轨道)的电荷密度大于β位的前线轨道的电荷密度。但要注意，α位和β位碳原子各自总的电荷密度都是相同的。最高占据轨道在各个碳原子上的电荷密度往往是各个碳原子给出电子难易的量度，对化学反应影响很大，故亲电反应容易在α位发生。在最低空轨道ψ_6的线性表达式中，同样也是ϕ_1、ϕ_4、ϕ_5、ϕ_8（α位）的系数绝对值（0.425）大于ϕ_2、ϕ_3、ϕ_6、ϕ_7（β位）的系数绝对值（0.263）。各个碳原子的$2p_z$轨道对于最低空轨道的贡献（即系数绝对值）大小常常是各个碳原子接受电子难易的量度，系数绝对值越大的位置就越容易接受电子，因此，亲核反应也容易在α位上发生。

九、苯酚的分子轨道[26]

苯酚、苯胺、氯苯和苯甲基负离子具有基本相同的π型分子轨道及其能级。

1. 苯酚的π轨道能级

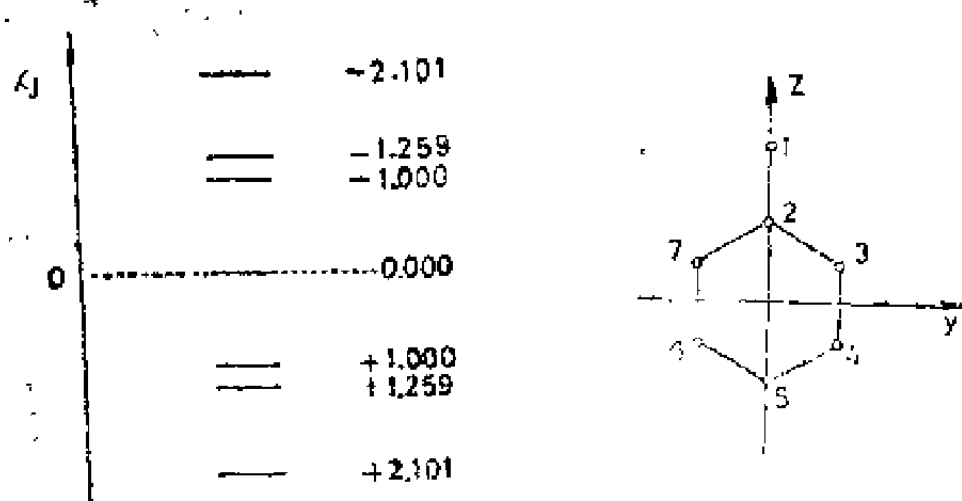


图6—11　苯酚的π轨道能级

2. 苯酚的π轨道

在苯酚、苯胺、氯苯和苯甲基负离子分子中，由七个碳（杂）原子的 p_z 轨道共组成七个π轨道，其中三个能量较低的 ψ_1、ψ_2、ψ_3 为成键轨道，三个能量较高的 ψ_5、ψ_6、ψ_7 为反键轨道，而 ψ_4 的能量和 p_z 轨道的能量相同，因此它是非键轨道。

$$\psi_1=0.238\phi_1+0.500\phi_2+0.406\phi_3+0.354\phi_4+0.337\phi_5+0.354\phi_6+0.406\phi_7$$

$$\psi_2=0.397\phi_1+0.500\phi_2+0.116\phi_3-0.354\phi_4-0.562\phi_5-0.354\phi_6+0.116\phi_7$$

$$\psi_3=0.500\phi_3+0.500\phi_4-0.500\phi_6-0.500\phi_7$$

$$\psi_4=-0.756\phi_1+0.378\phi_3-0.378\phi_5+0.378\phi_7$$

$$\psi_5=0.500\phi_3-0.500\phi_4+0.500\phi_6-0.500\phi_7$$

$$\psi_6=0.397\phi_1-0.500\phi_2+0.116\phi_3+0.354\phi_4$$

$$-0.562\phi_5+0.354\phi_6+0.116\phi_7$$

$$\psi_7=0.238\phi_1-0.500\phi_2+0.406\phi_3-0.354\phi_4$$

$$+0.337\phi_5-0.354\phi_6+0.406\phi_7$$

8. 苯酚的分子图

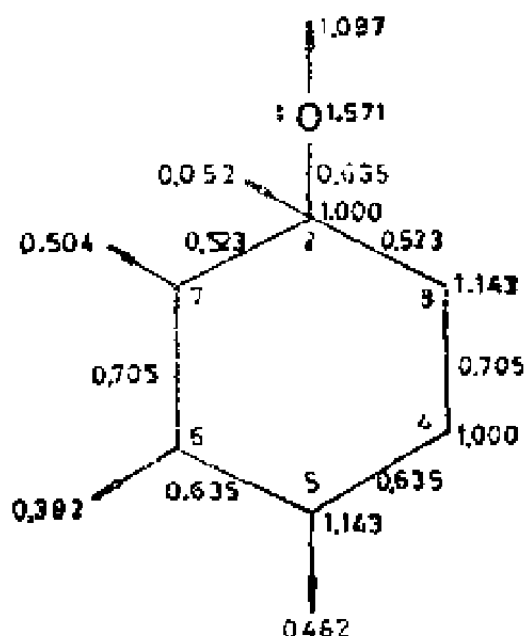


图6—12 苯酚的分子图

由图6—12可见，第3、5、7位（即邻、对位）的电荷密度较大，故亲电基团必多在这些位置上起反应；第4、6位（即间位）的电荷密度较小，故亲核基团必多在这些位置上起反应；第3、7位（即邻位）的自由价较大，故自由基必多在这些位置上起反应。

十、吡啶的分子轨道[26]

苯环中的一个碳原子被氮原子替换以后即构成吡啶环。吡啶是缺π杂环的典型代表，氮原子的未共用电子对不参加共轭，只有 $2p_z$ 轨道上的一个未成对电子参加共轭，因此芳香大π键中共包含六个π电子。由于氮原子的吸电诱导效应，使环上碳原子的π电子云密度显得缺乏，故称之为缺π

芳杂环。

1. 吡啶π轨道的能级

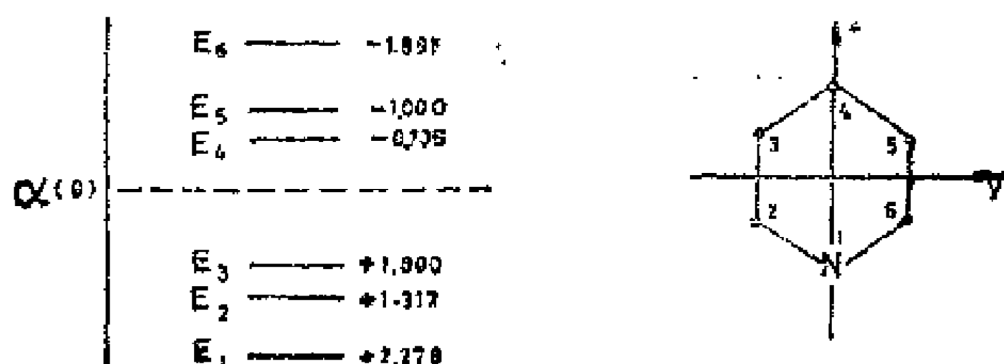


图6—13 吡啶π轨道的能级图

2. 吡啶的π轨道

在吡啶的芳香大π键中，共有六个 $2p_z$ 轨道参加组合，共组成六个π型分子轨道，其中三个能量较低者为成键轨道，而三个能量较高者为反键轨道。

$$\psi_1 = 0.646\phi_1 + 0.413\phi_2 + 0.295\phi_3 + 0.259\phi_4 + 0.295\phi_5 + 0.413\phi_6$$

$$\psi_2 = 0.517\phi_1 + 0.082\phi_2 - 0.409\phi_3 - 0.621\phi_4 - 0.409\phi_5 + 0.082\phi_6$$

$$\psi_3 = 0.500\phi_2 + 0.500\phi_3 - 0.500\phi_5 - 0.500\phi_6$$

$$\psi_4 = 0.496\phi_1 - 0.423\phi_2 - 0.198\phi_3 + 0.563\phi_4 - 0.198\phi_5 - 0.423\phi_6$$

$$\psi_5 = 0.500\phi_2 - 0.500\phi_3 + 0.500\phi_5 - 0.500\phi_6$$

$$\psi_6 = 0.262\phi_1 - 0.379\phi_2 + 0.455\phi_3 - 0.481\phi_4 + 0.455\phi_5 - 0.379\phi_6$$

3. 吡啶的分子图

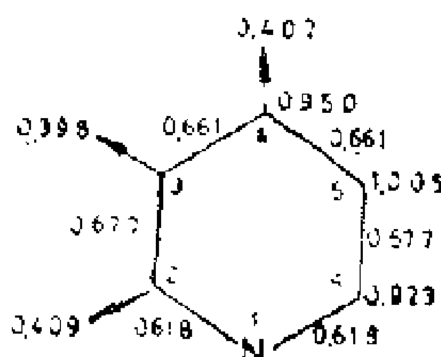


图6—14 吡啶的分子图

由图6—14可以看出，第3、5位（即间位）的电子密度最大，故亲电基团必多在这些位置上起反应；第2、6位（即邻位）的电子密度最小，故亲核基团必多在这些位置上起反应；第2、6位（即邻位）的自由价最大，故自由基也必然多在这两个位置上起反应。

在以上例子中所做出的分析结论均和实验结果相一致。由此可见，用分子图来判断有机共轭分子中各原子化学活性的大小是非常有效的。但是，它不是万能的法宝。在个别情况下，用分子图来判断有机共轭分子中各原子的化学活性可能得出错误的结论，例如对喹啉的判断就是如此。这是因为这种静态理论只考虑反应的始态而不顾及反应的中间过程的缘故。在这种情况下，只有用过渡态理论即所谓动态理论才能很好地解决问题。至于如何用过渡态理论来判断有机共轭分子中各原子化学活性的大小，将在第九章中详述。

第七章

诱导效应和共轭效应

有机化学工作者提出的典型问题是：为什么一氯醋酸（$Ka=2.2\times10^{-3}$）比醋酸（$Ka=1.8\times10^{-5}$）的酸性强？为什么甲苯硝化比苯快，且主要地生成2-和4-硝基甲苯；而硝基苯硝化却比苯慢得多，并且几乎无例外地生成间位二硝基苯？在理论上解释这些问题的困难确实是很大的，因为不仅两条反应途径的能量差别非常小，而且选择反应途径的控制因素非常多。另一方面，在物理有机化学中比化学的任何其它部分有较精确的动力学和化学平衡数据。以这些数据为基础，有机化学工作者已经提出许多经典电子理论，例如各类诱导效应和形形色色的共轭效应等。这些经典电子理论整个说来，被证明是卓有成效的，但是它们往往是过于肤浅和粗糙的。现在我们就要站在量子化学的高度上来考察这些理论，并看一看这些经典电子理论与量子化学的概念和方法究竟适应到什么程度。

一、诱导效应[27]

1923年Lewis提出，由一个电负性较强的原子X代替碳上氢原子以后，在C—X键上产生一个很强的极性效应，

由于这个键上的极性通过电力的诱导作用，就在分子中其它的键上引起一系列的极性变化，结果在整个分子中引起一个向着X原子方向的大规模的电子运动，这就是所谓的诱导效应。正电性的原子也可以在分子中引起一系列的极性变化，只是所产生的诱导效应的方向与前者正好相反。1926年 Lucas 又把 Lewis 的学说加以扩充。并引用遮蔽效应来解释引起电子移动的原因。1934 年 Ingold 在他的电子学说中，将这个效应列为有机分子中四个主要电子效应之一，以后就在有机化学中普遍流行起来。

1. 饱和体系中的诱导效应 Iσ

在电子理论的早期，Lapworth 和 Robinson 认为有两种可能的这类效应，一种是场效应，其中带电取代基或偶极取代基借越过空间的静电相互作用而影响远隔的反应中心；另一种可能是σ诱导效应，即假设σ键被挨次极化。其概念是，若给定碳原子与某个取代基形成极性键，结果在碳原子上的电荷将改变它的电负性，这又将导致它与邻近碳原子相连接的σ键的极化，而这种挨次极化显然能借键的挨次极化沿着碳链传播。在建立这些概念的那个时期，缺少证据或理论能证明一种机理比另一种机理更为优越。由于二者均可解释实验证据，显然假设两种机理并存是多余的。Lapworth 和 Robinson 决定采用σ诱导效应而弃去场效应。这一决定直到本世纪六十年代以前几乎普遍为有机化学工作者所采纳。

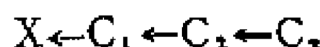
然而，现在知道场效应可能十分重要。这方面的经典研究是 Kirkwood 和 Westheimer 的工作，他们示明象丙二酸

或琥珀酸这一类二元酸的第一与第二离解常数间的很大差异，可用场效应给予定量的解释。二元酸失去第一个质子后，剩下 $HOOC—(CH_2)_n—COO^-$ 型的共轭碱，由于带电荷的—COO^- 基团所产生的场效应阻碍着第二个质子的电离。

另一方面，没有证据可以证明σ诱导效应可以传播到多于一个或至多到两个键，现在有足够的理由相信传播到两个以上的键那是做不到的。这一效应当通过 n 个键之后，将按指数规律而消失，因为通过 n 个键之后，这个效应按因子 ε^n 而减小，其中 ε 是所谓的衰减因子。除非 ε 很大，否则当 n 还不大时，量 ε^n 显然将变得可以忽略。因此为解释观察到的远程效应，ε 必须有大的值。但可靠的证据示明事实上 ε 很小。因为 ε 实际上是当一个碳原子改变它的电负性致使 C—C键极化所达程度之量度，ε 的很高的值将表明有很高的键极化率。这又进而说明含有许多很容易被极化的 C—C 键的烃应有大的介电常数；但烃并不是这样的情况。作为进一步的论证。我们考虑 $H(CH_2)_nX$型的同系列物，其中 C—X 是极性键。若 C—C键很容易被极化，当由 CH_3X 到较高同系物时，由于 C—C 键的挨次极化，偶极矩应大大增大，但并没有观察到这样的效应。同系列偶极矩的可用数据表明，ε 不可能达到0.2D这么大，ε 的这个值将说明沿碳链的σ诱导效应会很快地减退。

因此，我们可以得出结论，在脂肪族体系中，长程诱导效应的能量变化能很好地以静电现象中的直接场解释。但是除此之外，还存在一种较小的电子密度的短程极化，它通过碳—碳链传递。例如，在$X—C_1—C_2—C_3$体系中，若X比C

电负性大，组成 $X—C_1$ 键的电子对将被拉向 X。这将使 C_1 比 C_2 的电负性大，也就是 $C_1—C_2$ 中的电子对被拉向 C_1，这个效应的图示为



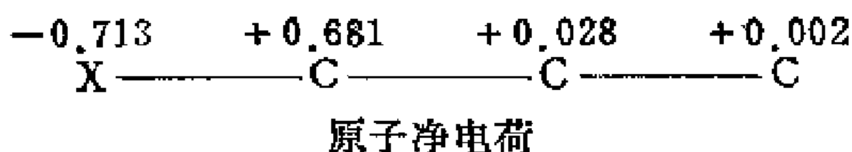
假若我们定义轨道的电子电荷为

$$q_\mu = 2\sum_{\text{占据}} C_{i\mu}^2$$

这是与 Hückel 理论的 π 电子电荷类似的，并假定一个原子的净电子密度为 $\sum_\mu q$，这里是对所有从原子 μ 发出的轨道求和，则我们得到下面的值：

	X			C			C			C
q_μ		1.713	0.314		1.005	0.971		1.001	0.998	
$\sum_\mu q_\mu$	1.713			1.319			1.972			0.998

于是由于X和碳链的相互作用所引起的电荷密度变化如下：



原子净电荷

计算结果的重要特点是，虽然轨道电荷顺着链摆动，象在 π 电子体系中一样，但原子电荷不是这样。几乎全部被X原子获得的过剩电荷是来自第一个碳原子。

因而我们可以得出结论，从一氟醋酸和醋酸移去一个质子所需要的能量差，主要是由于 C—F 键偶极的静电效应，而在较小程度上是由于顺链传递 σ 电子的极化。在许多情况下，不需要区分这两个效应，把这两个效应合起来以记号 I 表示、－ I 表示吸引电子，＋ I 表示推斥电子。以后我们将

看到对π电子的诱导效应完全不同于对σ电子的诱导效应。因此，区别两个体系中的诱导效应是重要的，我们使用记号 I_σ 和 I_π 表示。表7—1是一些常见基团的 I_σ 效应的定性分类。

表7—1 常见基团的诱导效应 I_σ

$-I_\sigma$ 基团			$+I_\sigma$ 基团	
$-\overset{+}{N}R_3$	$-F$	$-OR$	$-CH_3$	$-O^-$
$-NO_2$	$-Cl$	$-SR$	$-CH_2R$	$-S^-$
$-C\equiv N$	$-Br$	$-C=CR_2$	$-CHR_2$	$-COO^-$
$-C\equiv CR$	$-C=O$		$-CR_3$	

2．不饱和体系中的诱导效应 I_π

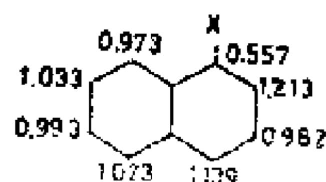
按 Hückel 理论计算π电子的诱导效应，我们必须对取代碳原子引入合适的 Coulomb 积分α值。如果我们只希望知道对净电子电荷的影响，那么能用表达式

$$q=1+\pi_{\mu 1}(\alpha_1-\alpha_0)$$

而得到，此处 α_1 是对取代碳原子挑选的 Coulomb 积分值。我们可以用取代丁二烯说明此点。如果我们假定取代基对被取代原子的 Coulomb 积分的改变为β，则得到下列的电荷值：

	X——C_1	——C_2	——C_3	——C_4
$\pi_{\mu 1}(\beta^{-1})$	0.626	−0.402	0.045	−0.268
π电子电荷 q_μ	1.626	0.598	1.045	0.732

诱导取代基对苯的影响可以从对吡啶中电荷的分布所做的同类型计算得出。从这些结果我们注意到这个重要事实，即对π电子的诱导效应在交替烃的星标原子和无星标原子间产生电荷的极化。为了强调这一结果，在图7—1中我们给出$+I_\pi$取代基在萘中产生的电荷极化；我们注意到，在未取代的环上这个效应是很小的。

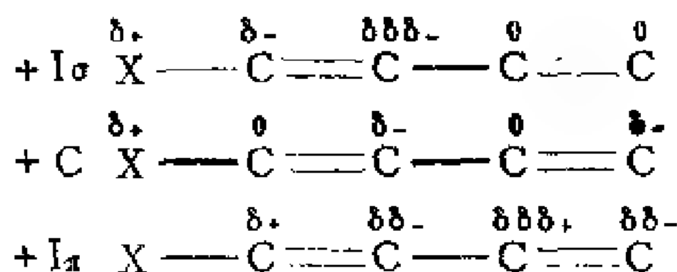


$q_\mu = 1 + \pi_{\mu i}(\alpha_i - \alpha_c)$

$\alpha_i - \alpha_C = -\beta$

图7—1　$+I_\pi$取代基在萘中产生的电荷极化

我们看到在共轭体系中，I_π和C（共轭效应）取代基两者都产生长程效应。这二者的差别是，共轭效应可在每个交替原子上产生电子密度变化（如果取代基以等电子的烃模型处理，这才是严格正确的），而诱导效应在一组原子上产生电荷，而在另一组原子上则使电荷减小。我们可用下式说明这一点，δ是代表微量电荷。



在依赖电子密度的反应中，取代基沿着共轭链产生相交替的反应活性，它可以显现出C效应或I_π效应或两者都产生。

现在我们来讨论卤素的电子效应这个使人困惑的问题。无疑，卤素的诱导效应$-I_\sigma$是依F>Cl>Br>I的顺序，

也就是它们相对电负性的顺序。当卤素原子和一个有机分子相连时，由于它们在π对称性的非键轨道上有电子，因此预期它们对共轭体系有+C效应。物理有机化学的数据提供了大量的证据，支持+C强度是依 F>Cl>Br> I顺序的信念，这个顺序与根据它们的电负性和电离势所做的预言相反。光谱数据和理论的考虑得出相反的预言。

为了说明从物理有机数据得到的意外顺序，提出了各种各样的解释。这些解释大都与下述观点有关，即较大的卤素轨道同共轭碳体系的π轨道较少重迭。但是和电负性比较也许重迭较少所起的作用要小一些。这个看来互相矛盾的结果通过考虑卤素的 I_π 效应有可能得到说明。我们早已同意卤素因有比碳高的电负性吸引σ电子（$-I\sigma$）。然而，处在相邻碳原子的π电子不仅受σ键中产生的偶极子的影响，而且也受到卤素原子中π对称性的孤对电子的排斥，如图7—2所示。

这种推斥与其说归因于静电效应，倒不如说归因于Pauli不相容原理。如果包括两个电子的轨道同包含一个电子的轨道重迭，即引起推斥，因为具有相同自旋的两个电子占据同一空间是不相容的。但我们看到，在许多方面，由+C和+I_π效应产生的电子密度的变化是相似的。所以如果我们考察分子基态的一些主要取决于电子密度的性质，则分开这两个效应是困难的。我们的结论是：在物

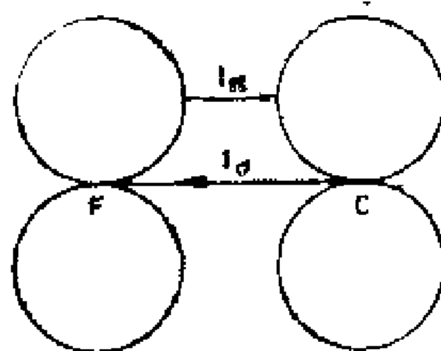


图7—2 C—F键中电子的推斥和吸引

理有机化学中所测量的是+C和+I_π效应的总和。

有一个附加的因素必须考虑：较重的卤素原子具有能接受电子的空轨道，因而行使－C效应。在氯原子中是3d轨道接受电子（或者可能性小一些的4p轨道）。在氟原子中同样的过程将是最不利的，但对溴和碘这种空轨道接受电子的可能性又增加。这些取代基的+C和－C效应产生的电子密度变化相互抵销，但产生的能量变化则彼此相加，两者都是使其稳定的因素，这意味着从光谱证据（主要是能量变化）推测出的C效应顺序与从基态性质（主要取决于电子密度）推导的顺序显然是有区别的。这就强调说明一点：当我们谈论C的影响或I的影响时，必须说清楚这是对电子密度的影响还是对体系能量的影响，可悲的是这一点常常被人们所忽视。

3. 甲基的诱导效应[28]

甲基是供电基还是吸电基？这个问题初看起来似乎幼稚可笑，因为在多年来的有机化学教学中，"甲基是供电基"已经是老生常谈人人皆知了。但是，随着科学技术的发展和理论及实验水平的提高，人们对甲基的诱导效应的认识也有所发展。甲基不但可以作为供电基，也可以作为吸电基，究竟是供电还是吸电，要看甲基处在什么体系中。

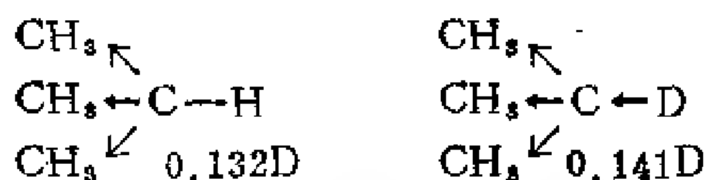
（1）甲基作为吸电基　当甲基连到烷烃体系中的饱和碳原子（其原子轨道实行sp^3杂化）上时，甲基为吸电基。这种情况可由偶极矩的数据和动力学的研究等方面得到证实。Lide用微波法测定了异丁烷的偶极矩，其数值为0.132D，但不能确定其方向。为了确定其方向，Lide把异丁烷分子中

的次甲基上的氢原子用氘取代，并用微波法测其偶极矩，数值为0.141D，比异丁烷的偶极矩（0.132D）大。显然，偶极矩的这种变化是由于引入氘而产生的。根据氘化的羧酸解离常数降低的实验，证实了氘与氢相比是轻微供电的。如表7—2所示：

表7—2 氘取代对羧酸酸性强度的影响（25℃，在水中）

氘化的羧酸	K_H/K_D	PK_D-PK_H
$D\cdot COOH$	1.085	0.035
$CD_3\cdot COOH$	1.033	0.014
$(CD_3)_3C\cdot COOH$	1.042	0.016
$C_6D_5\cdot COOH$	1.024	0.010

再按照向量合成的原理，异丁烷中的甲基对次甲基的关系应当是电负性的（即键的偶极负的一端），如下式箭头所示：



按上式箭头所示的方向进行异丁烷分子偶极矩向量合成的计算，得到异丁烷分子的偶极矩为0.133D，与测定值（0.132D）相符。

某些动力学的研究进一步说明了甲基的吸电性。例如Kwart和Miller通过2,4-二硝基苯硫基氯对取代的环己烯和取代的降冰片烯亲电加成反应速度的研究，论证了甲基

的吸电性。Kwart和Takeshita通过甲苯磺酸4-位取代的环己酯的醋酸水解速率的研究，也证实了甲基的吸电性。

（2）甲基作为供电基　当甲基（其碳原子轨道实行sp^3杂化）连到不饱和碳原子（其原子轨道实行sp或sp^2杂化）上时，则为供电基。这时甲基可以通过诱导效应和超共轭效应供电，如图7—3所示：

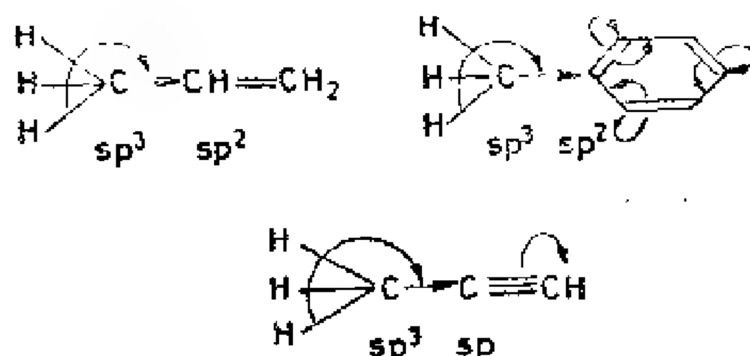


图7—3　甲基的供电诱导效应和超共轭效应

导致这种结果，是由于各碳原子不同杂化轨道的S—成分的变化而使各碳原子具有不同的电负性，其大小次序为：

$$C_{SP} > C_{SP^2} > C_{SP^3}$$

这种关系可由核四极矩共振的数据得到证实，如表7—3所示：

表7—3　^{35}Cl核四极矩共振频率（77°K）

化　　合　　物	频　率（兆赫/秒）
$CH_3CH_2CH_2Cl$	32.968
$CH_2=CHCH_2Cl$	33.455
$CH\equiv CCH_2Cl$	34.812

我们知道，^{35}Cl 核是具有很大电四极矩的原子核，当^{35}Cl原子与具有不同电负性的基团邻接时，则这些基团就不同程度地影响 ^{35}Cl 原子核的能级分裂，发生不同程度的跃迁。在这些跃迁中，可以根据在共振时对射频交变电磁场的能级吸收关系而确定有关化学键的性质．化学键的极性愈大，则吸收频率愈高。由表 7—3 中的数据不难看出，具有不同杂化轨道的碳原子的电负性次序为：

$$C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$$

由于电负性的这种关系，便构成了甲基的供电性。

某些偶极矩的数据和某些动力学的研究，也都说明和证实了甲基的供电性．这里须要注意的是：甲基的供电诱导效应常常是和它的超共轭效应混合在一起的，不易加以区分。事实上，二者的差别是：在奇交替体系中，甲基的供电诱导效应可以使非星标原子带有微量负电荷，而它的超共轭效应对非星标原子却毫无影响。

曾昭允、杨翊萃通过对^{13}C核磁共振谱的分析和研究，得出以下一些结论：烷基在不带电荷的中性有机结构上通过诱导效应是吸电子的，若在不饱和结构中，烷基还通过超共轭效应起供电作用；烷基对于带正电荷的相邻基团则由吸电基变为供电基〔29〕。

（3）甲基诱导效应的辩证法　从上述讨论中，我们可以得出如下的结论：甲基既可以作为供电基，也可以作为吸电基，视其所处的体系而定。当甲基连到具有 sp^3 杂化轨道的碳原子上时为吸电基，当它连到具有 sp 或 sp^2 杂化轨道的碳原子上时为供电基．只强调甲基为供电基是不全面的．同样，我们对甲基的供电和吸电的概念也要辩证地来理解。

供电和吸电不是绝对的，而是相对的。供者不是绝对不吸，吸者不是绝对不供。这不但与基团本身的性质有关，而且也与其相邻基团的影响有关。如在丙酸（$CH_3 \rightarrow CH_2COOH$）及氯乙烷（$CH_3 \rightarrow CH_2Cl$）分子中，虽然甲基也与具有 sp^3 杂化轨道的碳原子相连，但由于受强电负性的原子（—Cl）或基团(—COOH)的足够影响，使得甲基由吸电变为供电；如果甲基与强电负性的原子或基团之间的距离逐渐拉开，那么甲基受这些原子或基团的影响也逐渐减小，致使甲基的供电性减弱，吸电性增强。当这种距离被拉开到一定程度时，甲基又变成了吸电基。这就是甲基诱导效应的辩证规律。

4. 烯烃分子中甲基电子效应的实质

迄今人们一直认为所谓给电子取代基的电子效应是使反应活性部位的电子云密度增加，而受电子基团的作用是使反应活性部分的电子云密度减小。甲基取代导致烯烃亲电加成反应活性增加的原因，也用甲基的推电子作用造成官能团部位电子云密度的增加来解释。然而这既无直接的实验证据，也无可靠的理论根据。

近年来，张建成、刘新厚、刘若庄和冯文林用CNDO/2方法对乙烯、氟乙烯和甲基取代的乙烯的电荷分布、分子轨道及其能级进行了计算[30]。计算结果（见表7—4）表明，甲基取代不仅改变了烯烃双键部位的电子云密度，而且改变了电子所处的能级，而电子能级的改变远较双键部位电子云密度的改变显著。以对反应活性影响最大的最高占有轨道(HOMO)的能量为例，从乙烯到四甲基乙烯，HOMO 能量提高约30%，而从乙烯到四甲基乙烯，电子云密度的改变

表7—4 烯烃官能团上的电荷分布、π电子可极化率和 HOMO 能量

结构式	净电荷			π电荷			可极化率			HOMO
	C_β^*	C_α	$C_\beta+C_\alpha$	C_β	C_α	$C_\beta+C_\alpha$	P_B	$(P_A)_\beta$	$(P_A)_\alpha$	能量
$H_2C=CH_2$	−0.0326	−0.0326	−0.0652	0	0	0	6.86	1.72	1.72	−0.5831
$MeCH=CH_2$	−0.0609	0.0228	−0.0381	−0.0528	0.0320	−0.0208	6.98	1.93	1.61	−0.5170
$Me_2C=CH_2$	−0.0937	0.0700	−0.0237	−0.0984	0.0620	−0.0364	7.10	2.15	1.52	−0.4774
c—$MeCH=CHMe$	−0.0038	−0.0038	−0.0076	−0.0177	−0.0177	−0.0354	7.08	1.82	1.82	−0.4683
t—$MeCH=CHMe$	−0.0038	−0.0038	−0.0076	−0.0164	−0.0164	−0.0328	7.10	1.83	1.83	−0.4622
$Me_2C=CHMe$	−0.0272	0.0327	0.0056	−0.0631	0.0170	−0.0461	7.19	2.03	1.72	−0.4359
$Me_2C=CMe_2$	0.0093	0.0093	0.0186	−0.0272	−0.0272	−0.0544	7.25	1.91	1.91	−0.4125
$FCH=CH_2$	−0.1098	0.2111	0.1013	−0.0712	0.0261	−0.0451	6.60	1.84	1.52	−0.5573

*：以无取代基或取代基较少的碳原子为C_β；

**：能量单位是哈吹（Hartree）。

则不到5%。分子轨道能级的提高必将使电子处于更不稳定的状态，这必然对烯烃的反应活性产生巨大的影响。计算结果与烯烃反应活性的对比表明，不能用电子云密度的改变（即净电荷或π电荷）来解释甲基对烯烃亲电加成活性的影响。从乙烯到四甲基乙烯，两个不饱和碳原子上的电子云密度不仅没有增高，反而逐步降低（在表7—4中表现为净负电荷减少和正电荷增加），π电子云密度（π负电荷）虽逐渐增加，但是反应活性远低于乙烯的氟乙烯却具有与三甲基乙烯相近的π电荷，因此用净电荷或π电荷（即电子云密度）都无法解释烯烃的反应活性。他们认为应同时考虑电子云密度和分子轨道能量对反应活性的影响。为此他们定义：

$$2\sum_{i}^{占}\frac{C_{is}^{2}}{-E_i}=P_A$$

为某一不饱和碳原子的π电子可极化率，定义

$$2\sum_{i}^{占}\frac{(C_{is_1}+C_{is_2})^2}{-E_i}=P_B$$

为π键电子可极化率。式中C_{is}是第i个分子轨道（MO）中不饱和碳原子s的$2p_z(\pi)$原子轨道的系数，C_{is}^{2}表征第i个MO中π电子在第s个碳原子附近出现的几率密度。E_i是第i个MO能量。加和对全部占据轨道进行。

烯烃的加成反应活性，主要由其π电子的性质决定。π电子可极化率是在亲电试剂作用下，烯烃给出π电子能力的量度。其值越大，表示烯烃越容易给出π电子以与亲电试剂形成给电子配键。因此，π电子可极化率应是烯烃亲电加成反应活性的量度。现已发现烯烃亲电加成速度对数和P_BP_A之间有着良好广泛的线性关系。

总之，根据计算结果和已有的实验事实可得如下结论：

（1）甲基使烯烃双键上电子云密度降低，因此不能用推电子效应来解释甲基造成的烯烃亲电加成活性的增加。甲基虽导致烯烃π键电子密度增加，但这并不是烯烃亲电加成活性增加的本质原因。

（2）随着甲基取代基的增加，烯烃的π键可极化率P_B逐步增加，这是烯烃亲电反应活性增加的本质原因。

（3）甲基的引入同时改变了烯烃两个不饱和碳原子的π电子可极化率$(P_A)_\beta$和$(P_A)_\alpha$。甲基使其β—不饱和碳的π电子可极化率$(P_A)_\beta$增加，同时使$(P_A)_\alpha$降低，但对$(P_A)_\beta$的增益效应更为显著。P_A值的不同是两个不饱和碳原子活性不同的本质原因。

他们已完成的另一些计算还表明，类似的结论也适用于其它烯烃和炔烃：推电子取代基都使π键电子可极化率P_B增加，吸电子取代基使P_B减小。推电子取代基和绝大多数非共轭的吸电子取代基都是使$(P_A)_\beta>(P_A)_\alpha$，只有—CF_3和那些强共轭的吸电子取代基才导致$(P_A)_\alpha>(P_A)_\beta$。由此可见，改变π电子可极化率才是碳—碳不饱和链上取代基电子效应的实质。据此将可以更好地解释烯烃和炔烃的亲电加成反应活性及加成定位问题。

经典电子理论中的诱导效应是电荷决定一切的理论模型。它早已被有机化学家们普遍接受，这是一个历史性的错误。现代分子轨道理论认为诱导效应的实质不是取代基吸电或供电，而主要是取代基导致有关分子轨道能级的升高或降低，从而改变有关原子和键的可极化率。

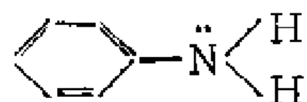
二、共 轭 效 应

早期有机化学电子理论的最大成就是给出了一个途径，经这一途径可阐明电子对通过共轭链从一个基团到另一个基团的转移机理．例如，在共振论中是用结构$R_2N—C=C—C=O \longleftrightarrow R_2\overset{+}{N}=C—C=C—O^-$来描述分子$R_2N—C=C—C=O$的基态，用这种方法，有机化学工作者指明了给电子基 $R_2N—$ 对受电子基 $C=O$的特性有明显的影响。描述这一问题的另一方法是 $R_2\ddot{N}—C=C—C=O$ ，但是，这也被用来描述在反应中电子对的完全再分配，因此限制该方法于这一应用或许更好一些．

Ingold 小心地区别了基态的极化（称做中介效应，以符号M表示）和激发态的可能极化（称做电子异构效应，以符号E表示）。这两个效应的总和 Ingold 称为“互变异构效应”，但这是一个最不恰当的称呼，因为互变（异构）有另外的含义，它和共振的差别今天已经很清楚了．所以对M或E效应欧美化学家们都用共振效应（R）称呼，因为虽然他们认为区别基态的极化和反应分子的可能极化是很重要的，但这只是程度的问题，而不是类别的问题．在历史上，由于中介效应和共振论的传播和影响，π 键的概念直到1950年左右才开始在有机化学中普遍流行．

价键理论认为：双键共轭的本质可以解释为 π—电子具有高度活性和在整个共轭体系中发生 π—电子转移的结果．

象N、O、S这些原子的未共用p—电子对也可以起共轭体系中一个键的π—电子对的作用。例如在苯胺分子中，



氮的未共用p—电子对和苯环的π—电子相互作用，其结果是苯胺中氨基的碱性降低（与脂肪族胺的氨基比较），并且与苯分子中碳原子的反应活性比较，苯胺的芳香环的邻位和对位碳原子的亲电子反应活性增大了。这个例子清楚地说明，“键的共轭”这一术语实质上可以理解为一定类型的原子的电子体系的相互作用，而首先是有价电子参加的这种相互作用。价键理论关于π—π共轭和P—π共轭效应的上述解释，显然是过于肤浅，笼统而粗糙的。

与此相反，分子轨道理论对此则给出了明确而清晰的定性图象。而要用分子轨道理论来讨论共轭效应问题，就必须首先了解交替烃和非交替烃的有关知识。

一个共轭体系中的原子，若能分为有星标和无星标的两组，且不会有两个属于同一组的原子直接键连，则这样的共轭体系我们称它是交替的。容易看出这个定义包括了奇元环以外的所有共轭体系，如萘和苄基是交替的，称为交替烃，而薁和富烯则不是交替的，称为非交替烃。在交替烃分子中，若两组原子的数目不等，则把原子数多的这一组称为星标组。我们还可以按交替烃所含共轭原子数是奇数还是偶数，而把它们区分为奇交替烃和偶交替烃。一个奇交替烃（如苄基）必定是以具有一个不成对电子的自由基、或正离子、或负离子的形式出现。详见图7—4。

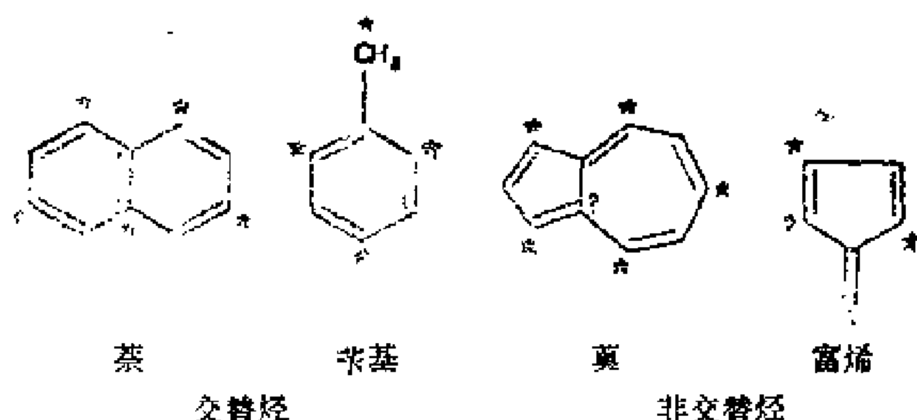


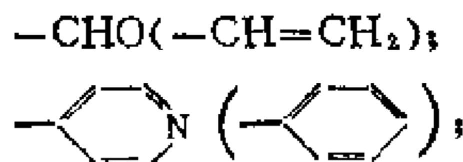
图7—4　交替烃和非交替烃

在运用分子轨道理论讨论共轭效应时，我们关心的是属于取代基的π对称轨道与该分子剩余部分π分子轨道的相互作用。根据这种相互作用的不同，可以把取代基分为三种类型。

±C取代基：±C取代基是由偶交替烃失去一个氢原子所得出的取代基；乙烯基、苯基和萘基是很好的例子.例如，在苯乙烯分子中，乙烯基与苯基π轨道间的相互作用导致该分子π电子能量下降.苯乙烯的总 Hückel 能量比分开的苯和乙烯能量之和低-0.42β. 因为苯乙烯是偶交替烃，具有均匀的电荷密度，所以在乙烯基和苯环间没有净的电荷迁移.这就是在有机化学中为人们所熟知的对称的π—π共轭效应。

−C取代基：−C取代基是由将±C取代基中的一个或几个碳原子换为杂原子所构成的、象下述的与括号中±C取代基等共轭的那些取代基，就是很好的例子：

$-CHO(-CH=CH_2)$;




$-CH=CH-COR(-CH=CH-CH=CH_2)$.

$-C$取代基是净的接受π电子基，从理论上推测，接受π电子的取代基必须有空的π轨道并有相对高的电子亲合能．实际上，所有常见的接受π电子基都是不饱和基团且有未被电子占据的低位反键π分子轨道，从实验获得电子亲合能很困难，因之不可能给出$-C$取代基电子亲合能的数据表．从光谱证据我们能给出$-C$取代基粗略的强度顺序如下：

表7—5　π电子接受体（$-C$）基团

$-C$强度	NO_2*	$SO_2R>RCO$	SO_3R	$COOR>CN$

* Dewar认为，NO_2应属于$\pm C$基团。

由此可见，$-C$取代基与该分子剩余部分π分子轨道相互作用的结果是电子云由该分子的剩余部分流向$-C$取代基，这就是在有机化学中所常见的非对称的π—π共轭效应。

$+C$取代基：$+C$取代基被定义为由等共轭于奇交替烃的体系衍生而得的基团，并且是通过其活性位置与其母体相连接的。典型的例子是$MeO-$和Me_2N-（等共轭于最简单的奇交替烃阴离子$-CH_2^-$），以及$H_2N-C_6H_4-$（等共轭于奇交替烃阴离子$CH_2^--C_6H_4-$）．$+C$取代基是净的给与π电子基，给与π电子的取代基必须具有充满的π对称性轨道并有相对较低的电离势．所有的$+C$取代基均有π对称性轨道（即对于共轭体系平面的反映是反对称的）的弧对电子。表7—6给出了从电离势推出的最普通基团的给与电子能力的顺序，看来这个顺序与从化学证据推出的顺序通常是一致的。

表7—6　π电子给与体（+C）基团

X的+C强度	NH_2 ＞	SH ＞	OH ＞	Cl
HX的电离势(电子伏特)	10.15	10.46	12.59	12.74

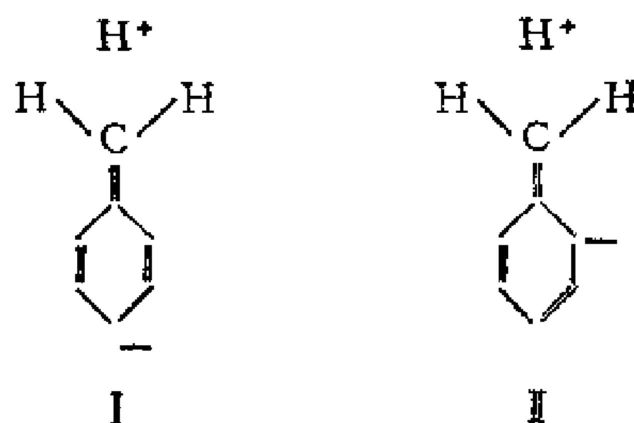
+C取代基的HOMO与该分子剩余部分的π轨道(LUMO)相互作用的结果是生成了π非键轨道．该轨道只分布到星标原子上，而非星标原子上的系数为零，故电子云由+C取代基流向该分子剩余部分的星标原子．这就是在有机化学中所常见的p—π共轭效应．

象SH这样的取代基，借它空的3d轨道能有接受电子的性质，虽然总的说来，它表现出给与电子基的性质。同样地，羰基能从它的成键分子轨道给出电子，但它的整体行为象接受电子基．

三、超共轭效应[22][27]

1935年Backer和Natan在研究甲基和芳香核的相互作用时，得出了关于共轭的H—C与C=C键存在相互作用效应的结论．他们进一步假定在体系H—C—C—X中也将观察到这种影响，这里X是能够以负离子存在的原子团．在美国和英国的文献中，这种现象被定名为超共轭效应．后来，超共轭效应的研究大部分是集中在研究甲基或亚甲基与双键的相互作用．也就是集中在研究H—C与C=C（或C=O）键的共轭作用．由于这个缘故，Natan—Backer效应或

超共轭效应这一术语就部分地用于 C—H 键了。σ—π 共轭效应与 σ—σ 共轭效应虽然表现得比较弱一些，但就其主要特征来说，都是和 π—π 共轭效应相类似的。也就是说，超共轭效应是对这样一种相互作用过程所给的术语：象甲基之类的基团与不饱和体系的相互作用，恰象它具有 π 对称性的轨道电子一样。这在共振论中通过结构 Ⅰ 和 Ⅱ 表现出来，但经典的价键理论对此都仍然束手无策。



在分子轨道处理中，须将 CH_3— 基的轨道劈开以获得 π 对称成分。由 Coulson 提出的一个方法是使碳的 2p 原子轨道和三个氢原子的群轨道包括进来作为共轭体系的构成部分。如果我们取甲基的方向如图 7—5 所示，则如图 7—6 所画出的群轨道具有如下形式：

$$\psi_\sigma=\frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_a+\phi_b+\phi_c)$$

$$\psi_{\pi_1}=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_a-\phi_b-\phi_c)$$

$$\psi_{\pi_2}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_b-\phi_c)$$

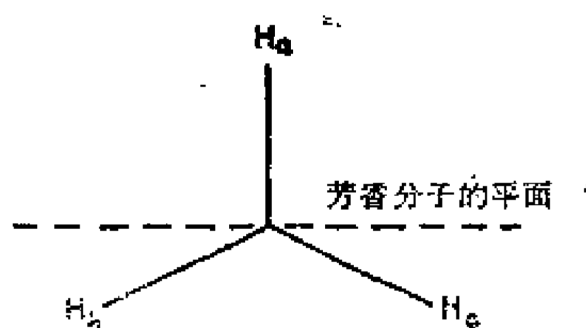
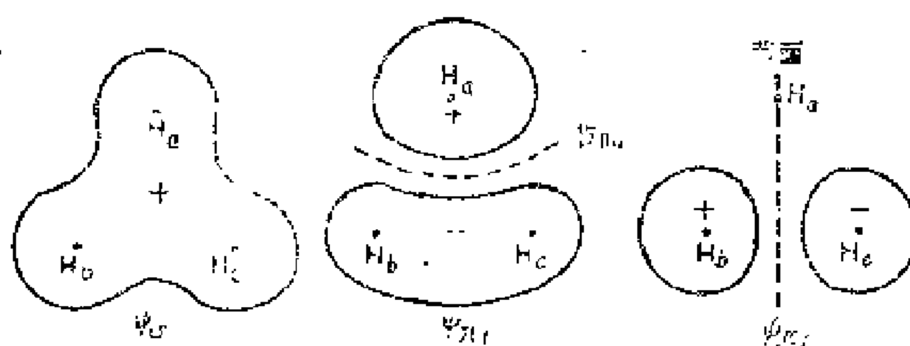
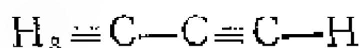


图 7—5　甲基相对于芳香环的取向


图 7—6　甲基取代基中氢原子的群轨道

ψ_σ 对称于 C—C 键轴，仅能与分子的 σ 电子相互作用。另一方面，具有节面的 ψ_{π_1} 的对称轴与相邻碳原子的 $2p_\pi$ 轨道的对称轴相平行，因而和正常的 π 型轨道类似，并可能在苯环的 π 分子轨道和甲基的轨道之间发生离域。由此可见，甲基类似一个 + C 取代基，ψ_{π_1} 中的电子对类似 + C 取代基 p 轨道中未共用电子对，当 ψ_{π_1} 与苯环中的最低的空缺的 π 轨道组合时，即产生类似苄基阴离子的非键轨道，该轨道只在苯环的邻、对位有分布，而在间位上的系数为零，故甲基 ψ_{π_1} 中的电子云即流向苯环的邻、对位，因而使甲基成为亲电取代反应中活化苯环的邻、对位定位基。ψ_{π_2} 也有节面，这个

节面同 ψ_{π_1} 的节面垂直，并且对于象甲基乙炔这样的化合物，ψ_{π_1} 和 ψ_{π_2} 都将参与超共轭效应。



因此，我们就象对待卤素取代基那样对待甲基。虽然我们在这一讨论中指定了甲基的特殊取向，但能够证明甲基与环之间电子离域的范围与甲基的取向无关。

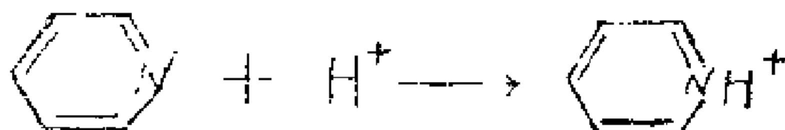
超共轭效应不只局限于甲基，任意具有π对称成分的轨道的基团都能延伸它的共轭作用到不饱和体系。例如特丁基C—C键轨道可以写成正好与甲基的氢轨道相同的对称组合。

关于超共轭效应的早期文献，多数都与 Backer和Natan所做的一系列烷基代对苯基卤化物的相对水解速度的实验有关。为了解释他们的实验结果，Backer 和 Natan 产生了"甲基就象具有未共用的 π 对称电子对一样可以释出电子"的想法，并称之为超共轭作用。以后的证据表明Backer—Natan效应与其说是由于超共轭作用倒不如说是溶剂化的效应。虽然最初形成超共轭概念的实验结果不再需要这个概念，但不能得出超共轭效应不存在的结论。真正的问题不是超共轭效应是否存在，而是它在解释某些特殊现象时的重要性。光谱学证据明显地支持甲基有微弱 + C 型取代基性质这一看法。例如在电子吸收光谱中，当甲基与发色团乙烯连接时，它可以使乙烯的最大吸收波长增加 5 nm，这说明甲基也是一种助色团，它的行为类似一个具有未共用电子对因而可以与双键发生 p—π 共轭效应的助色团。由此可以证明甲基与双键之间超共轭效应的存在（见第十四章）。

四、一些特殊共轭现象

1. 等共轭现象

当两个共轭体系具有相同的骨架并具有相同数目的共轭原子和相同数目的π电子时，那么，这两个共轭体系就称为等共轭体系。例如，吡啶碱与其盐之间的转换就是一种等共轭反应。

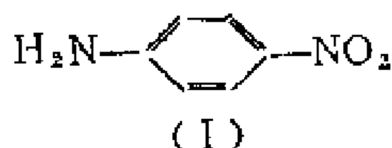


这里吡啶碱及其所生成的酸有相同的骨架，相同数目的共轭原子和相同数目的π电子，因此，它们是互为等共轭的，故把前者称为后者的共轭碱，而把后者称为前者的共轭酸。

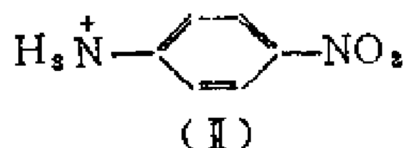
2. 互共轭现象

当一个+C取代基连接于偶交替烃时，就得到一个与奇交替烃阴离子等共轭的体系；若－C取代基连接于这个体系中的活泼位置（即非键轨道的系数不为零的位置），它对母体的稳定效应将比假若只有这个取代基连接于偶交替烃时的稳定效应大。因此，当两个取代基都存在时，其总的稳定作用将比两个取代基分别产生的稳定作用之和大，它们之间的这种协同作用常被称为互共轭效应。这是当一个－C取代基和一个+C取代基连接于偶交替烃中不同组（一个在星标组，另一个就在非星标组，或者恰好相反）的位置所产生的。这一效应长期以来为有机化学工作者所熟悉，并以各种

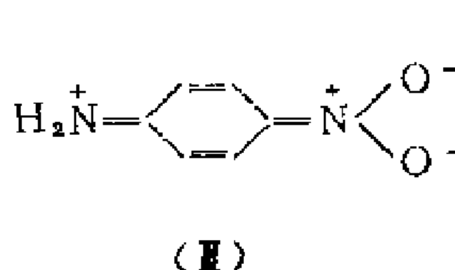
方法证明了这一效应。一个简单的例子是对硝基苯胺（Ⅰ），它的偶极矩比按照苯胺和硝基苯的偶极矩所预期的要大得多，并且它是比苯胺要弱得多的碱，说明（Ⅰ）中的硝基与环的π相互作用比离子（Ⅱ）中的这一相互作用要大得多，在离子中，氨基氮已从共轭体系中解脱出来。



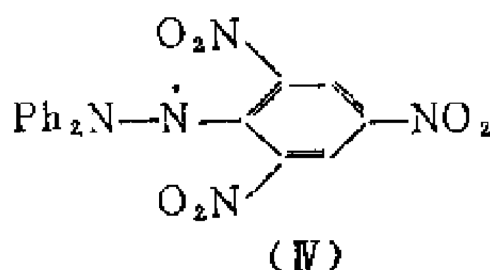
（Ⅰ）



（Ⅱ）



（Ⅲ）



（Ⅳ）

在国外的有关著作中，这一相互作用是以共振术语表示成由偶极共振结构（Ⅲ）的贡献所产生的。但这种解释不能推广到奇体系。详细的 PMO 分析表明，奇体系中的互共轭规则和偶体系中的不相同。在奇交替烃中，当 + C 取代基和 − C 取代基都连接于活泼原子，即连接于同一组（二者都连接于星标组或非星标组）原子时，将能观察到互共轭作用，而对于偶交替烃则恰好有相反的规则。二苯基苦基取代肼自由基（Ⅳ）满足互共轭的条件，该化合物之所以值得注意，是因为它是最稳定的有机自由基之一。按照我们的术语，它可看作是亚苯胺自由基 $\mathrm{Ph\dot{N}H}$ 的取代形式，其中 + C 取代基（Ph_2N—）和三个 − C 取代基（—NO_2）都是连接于等共轭烃自由基 $\mathrm{Ph\dot{C}H_2}$ 中的活泼位置。这两个特点，对于这种类型的自由基以稳定单体存在都是必不可少的。

3. 交叉共轭现象

定理：若 RS 是由 R 与 S 相结合而形成，R 的一个分子轨道 $\Phi\mu$ 在其与 S 相结合的所有点上的系数都为零，则 $\Phi\mu$ 仍是 RS 的一个分子轨道。

上述定理的一个极重要的例子是这种情况：当 R 是奇交替烃时，它只是通过不活泼位置与 S 相结合。在此情况下 R 的非键分子轨道就不加改变地保留下来，作为 RS 的分子轨道。一个简单的例子是 2—苯基烯丙基〔图 7—7 (b)〕，它可以由苯基与烯丙基的不活泼位置 2—位结合而形成。

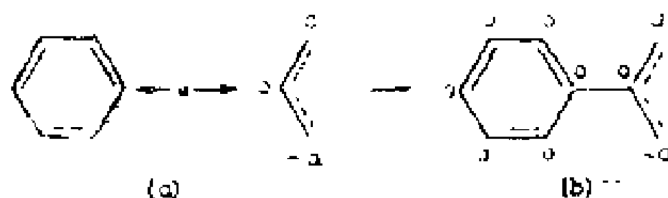
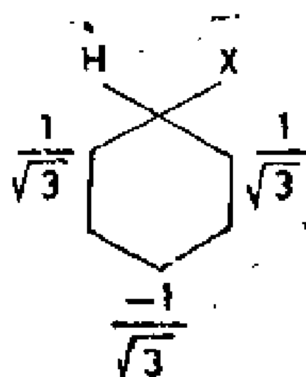


图7—7 苯基与烯丙基相结合，形成（b）2—苯基烯丙基；非键分子轨道系数如图中所示 $(a=\frac{1}{\sqrt{2}})$

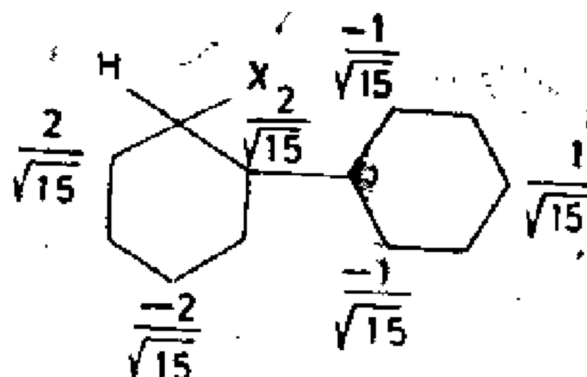
如图 7—7 所示，2—苯基烯丙基的非键分子轨道是全部限定在烯丙基上。这类奇交替烃分子的不活泼碎片完全是由不活泼原子所组成，它被称为是交叉共轭的，因为经典的交叉共轭现象同这种性质相联系。

让我们再来考虑苯基取代基对苯中取代作用的影响。图 7—8 示出各种 wheland 中间体的非键分子轨道系数和相应的 Dewar 活性数；可见，若苯基在中间体中是连接于活泼位置（邻或对位），就要降低活性数，从而有利于取代作用；若是连接于不活泼位置（间位），对活性数则不发生影



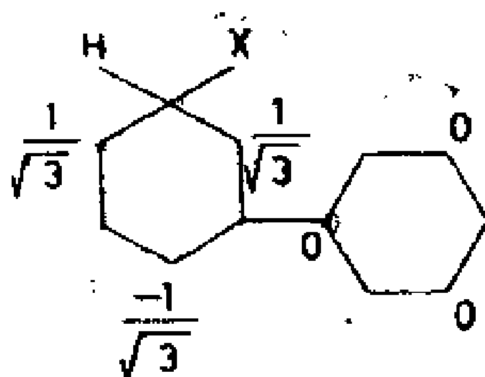
$N_t = 2.31$

(a)



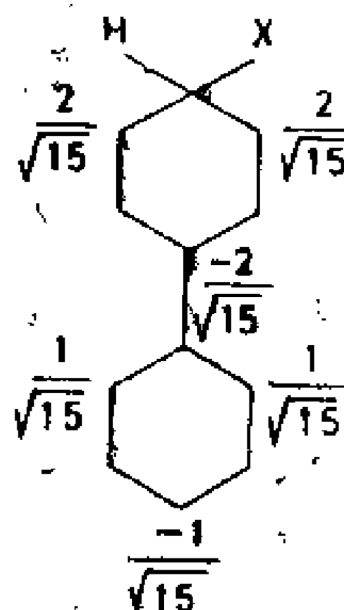
$N_t = 2.07$

(b)



$N_t = 2.31$

(c)



$N_t = 2.07$

(d)

图7—8　苯与联苯取代作用中的 wheland 中间体，非键分子轨道系数及活性数

响。其原因在图上也能看清楚。当偶交替烃R通过奇交替烃S的活泼位置与后者相结合时，非键分子轨道系数就要分布到R上来；S中非键分子轨道系数的比值虽然保持不变，但它们的绝对值则下降。

间位取代作用的过渡态〔图7—8(c)〕提出一个有趣的情况。可看出苯基取代基中的全部位置不论是星标或非星标的都是不活泼的。因而取代基对反应过程没有影响。在PMO处理中，这是对应于，且也是解释经典的交叉共轭现象的因素。因此我们可以称含有不活泼碎片（其中所有的原子都不活泼）的奇交替烃为交叉共轭的；这样的不活泼碎片在涉及那个特定奇交替烃的反应中不起作用。

五、d轨道在π体系中的作用[7]

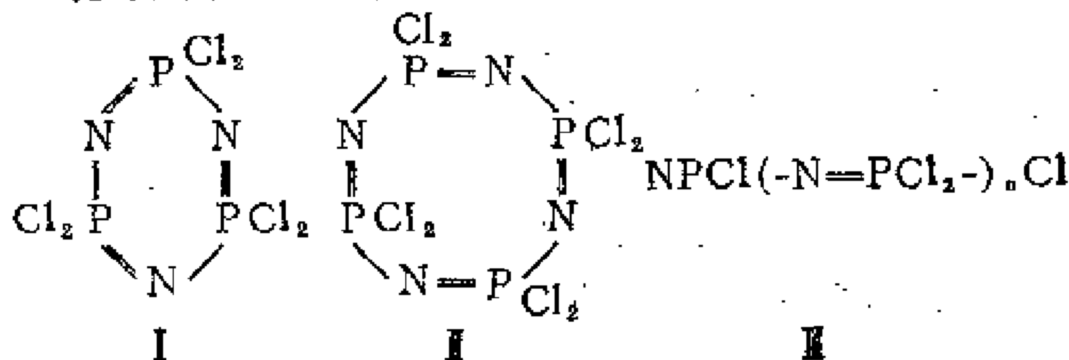
到现在为止，我们只考虑了由s轨道和p轨道（按照我们的轨道图象）所形成的键；然而，周期表中第一、二周期以外的元素，在它们的价层中有d原子轨道，这些轨道也可用于构成键。这里我们将就d轨道键合对有机化学发生影响的范围内来考虑这种键合的某些方面。

我们将省略任何有关过渡金属化学的内容，而将注意力完全限制在含有象硫和磷这一类非金属元素的有机化合物上。诚然，一般说来，过渡金属的化学，特别是过渡金属的有机金属衍生物的化学，是由其中d轨道的性质所支配的；但这是一个很宽广的领域，不耗费相当的篇幅难以说清楚，此内容在有关著作中有专论。

我们还可以忽略d轨道对σ键的贡献，因为已知极少有

机化合物含有这类键〔d轨道参与形成σ键者，包括型式为$(RO)_5P$的五配价磷的化合物，象$PhSF_3$这样一类的四配价硫的化合物以及象$PhICl_2$这样一类的三价碘的化合物〕。因此，我们将把注意力限制在有d轨道参与的π键所起的作用上，特别是象磷或硫这样一类原子的d轨道与第二周期元素的p轨道相互作用所形成的π键，这种类型的键我们称它为pπ—dπ键。

这种键合的一个很明显的例子是氯化磷腈。这些是含有聚合体系$(PNCl_2)_n$的化合物，或者是环状形式（对照Ⅰ和Ⅱ），或者是作为带有适当端点基团的开链形式（例如Ⅲ）。X射线结构测定表明Ⅰ和Ⅱ中的P—N键是等长的，而且比按照它们是单键所预期的键长短了许多。这必然说明磷和氮原子是被π键键连的；由于磷原子在同它的四个邻近原子形成σ键时，用去了全部3s和3p轨道，故π键必须是pπ—dπ型。



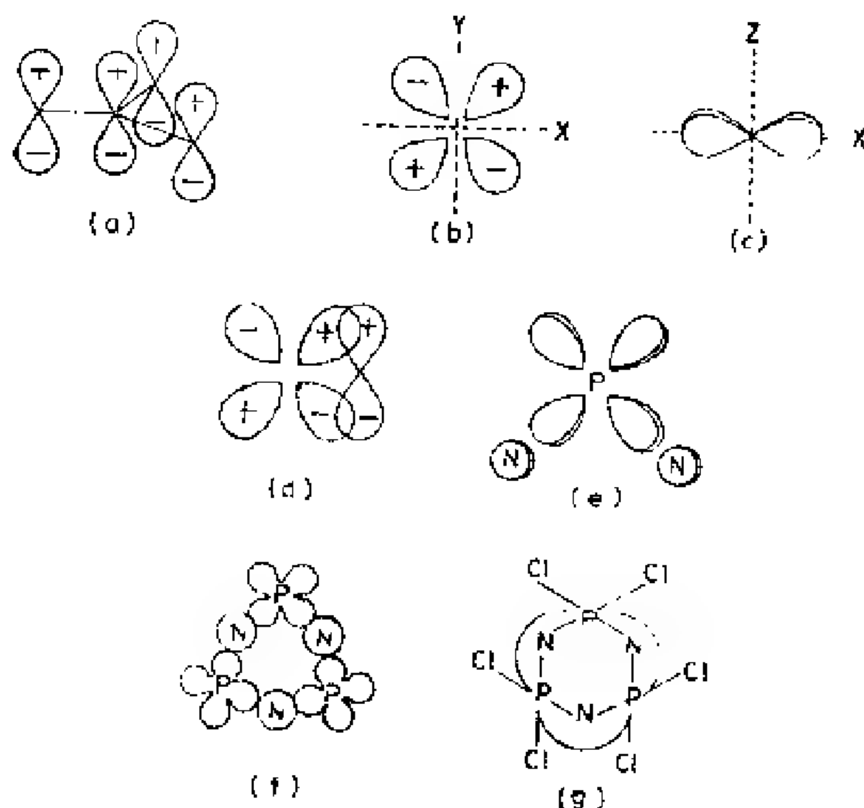
环状三聚体的“正规”无电荷共振结构Ⅰ与苯之间的形式上的相似是明显的；这种表面上的相似会诱使人们提出这类化合物或许是芳性的可能性，加之考虑到每个环中的P—N键键长为相等。但如我们即将看到的，这一类推是不正确的；它们之间的相似仅是因为在书写或印刷化学结构式时，对于各种类型的键都使用了相同的符号（即一根线）。结构

Ⅰ中的 pπ—dπ 键与苯分子中的 pπ—pπ 键之间，有着本质上的差别。

由 s 轨道形成的 σ 键将不显示方向性，因为 s 轨道是球形对称的。然而，由 p 轨道所形成的 σ 键，当构成键的另一原子的核是位于 p 轨道的轴上时，键的强度最大。在定域键模型中，这个键的方向性被搬到由 sp^3 杂化轨道所形成的键上，从而解释了仅含这类键的分子的实测几何构型。这样的定域键彼此之间甚少重迭，按照定域键原理，这些分子中的键应是“定域”的。

但由 p 轨道形成 π 键时，则不显示方向性，就同由 s 轨道形成 σ 键时相类似。p 轨道具有轴对称性，它可以和另外原子的 p 轨道作同样程度的重迭而与原子的方向无关，只要另外的原子位于第一个原子 p 轨道的节面上，且轨道轴相互平行。因此一个给定的 p 轨道，可以和其它的满足这些条件的诸原子同时形成几个 π 键〔见图 7—9 (a)〕。

然而，对于 d 轨道则不是如此。例如，考虑 dxy 轨道，从沿着 z 轴的侧面看去，这个轨道看起来象图 7—9 (b)。由于 xz 平面是 dxy 轨道的节面，故它可以和位于这个平面上的原子形成 π 键。但从上面俯视，即沿 y 轴看，dxy 轨道象图 7—9 (c)。显然，这样的原子轨道将只和沿着它的轨道瓣方向即沿着 x 轴的原子形成有效的 π 键。换句话说，d 轨道形成 π 键显示出象 p 轨道形成 σ 键那样类型的方向性。在每一种情况下，仅当三个原子在一根直线上时，原子轨道才可以用来同时键合另外的两个原子。由于这种线形几何构型是罕见的，我们可以预期由 d 轨道生成的 π 键，将显示出象由 p 轨道所生成的 σ 键那样的定域作用。因此Ⅰ与苯之间



(a) 用一个P轨道同时在几个方向上形成 π 键；（b）沿 z 轴观看到的 d_{xy} 轨道；（c）沿 y 轴观看到的 d_{xy} 轨道；（d）dπ—pπ 键；（e）磷原子用不同的 d 轨道可与邻近氮原子形成两个分开的 pπ—dπ 键；（f） I 中的分子轨道；（g）I 中的键合，曲线表示三中心 dπ—pπ—dπ 键。

图 7—9 d轨道在π体系中的作用

表观上的类似纯属误会，因为 I 中的磷原子用一个 d 轨道不能同时与两个邻近氮原子形成满意的 dπ—pπ 键。若是氯化磷腈中的磷原子同时与两个邻近氮原子形成有效的 π 键，它必须采用两个不同的 d 轨道，而在每一个 dπ—pπ 键中各用去一个。由于磷原子是通过它的 3s 和 3p 轨道所形成的 σ 键与其四个邻近的原子相键连，它的几何构型应是四面体的，

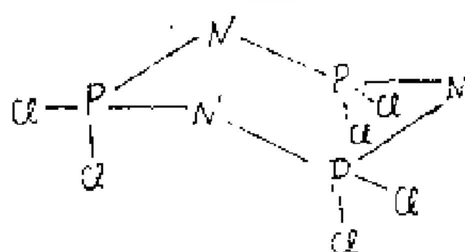
故 NPN 键角应在109°左右。这比较接近于不同 d 轨道间的夹角（90°）；因而两个这样的轨道可以用来与邻近氮原子形成很好的 π 键〔图 7—9（e）〕。另一方面，每个氮原子可以通过同一 2p 轨道与两个邻近磷原子形成 π 键。根据这个图象，氯化磷腈中的 π 分子轨道将分裂成三原子碎片〔对照图 7—9（f）〕，每一片由氮的 2p 轨道和两个邻近磷原子的 3d 轨道重迭而成。这些三中心 π 体系中的每一个均与烯丙基等共轭。并且由于 d 轨道是空的，而氮的 p 轨道是被两个电子占据的，故刚好有两个电子被纳入每一"烯丙基"碎片；这些电子可以填入一个成键性很强的烯丙基型分子轨道。

因此氯化磷腈中的 π 体系，不象某些"正规"共轭分子中的 π 体系，它不是离域的，而是由定域三中心 π 键所组成的〔图 7—9（g）〕。故这种分子的稳定性将与环的大小无关；这里将没有什么对应于环多烯的 Hückel 规则。确实，环状和链状聚合物（对照 I 至 II）的稳定性之间应当没有多大差别。

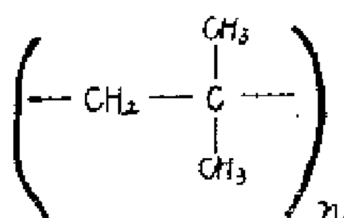
这些结论与实验符合得很好。对给定的氯化磷腈加热，得出环状与链状体的混合物，其中没有哪一种聚合体占有优势。给定聚合体的聚合度越大，它在平衡时的量则越少；但这是预料之中的，因为如果每个 $PNCl_2$ 单元的生成热在所有情况下都是相同的话，那么 $(PNCl_2)_{m+n}$ 离解成 $(PNCl_2)_m$ 和 $(PNCl_2)_n$，将导致移动熵增加，这个因素有利于低聚合体的生成；而并非由电子结构所致。对于这个规则的唯一例外是三聚体 I，似乎它具有比高聚体小的生成热。为什么三聚体 I 不如高聚体稳定，有一个很简单的原因，这与它的电子结构无关。由于这些化合物中的磷原子倾向于四面体构

型，三聚体Ⅰ在形状上将与环己烷相类似。因此其它条件都相同时，以类似于椅状的结构最为稳定。但在三聚体Ⅰ中，这种形状Ⅳ将是空间上不许可的，因为它将含有三个在直立键上的氯原子，它们之间的排斥必定趋向于使分子变平，使其成为不太有利的近乎平面的形式。结晶学的研究确已证明三聚体Ⅰ是平面的或近乎是平面的，这与四聚体Ⅱ不同，后者具有象环辛烷那样的锯齿状几何构型。

氯化磷腈的定域键图象当然解释了键的等长度，因为PNP单元具有象等共轭的烯丙基阳离子一样的对称性。由于磷利用不同的d轨道与邻近氮原子形成π键，并由于这些原子轨道可以由整个3d原子轨道集合中随意选择，故在两个PN π键的方向之间，没有必不可少的关联。因此π键不赋予分子以刚性，分子的几何构型将根据σ键的骨架来决定；$(PNCl_2)_n$链在几何上，至少在链的柔性上，将同类似的聚丁烯Ⅴ中的饱和碳原子链相似，Ⅴ中的偕二甲基起着象$(PNCl_2)$。偕二氯基同样的空间作用。这两种聚合物都具有相似的物理性质，都形成软橡胶状固体。



Ⅳ



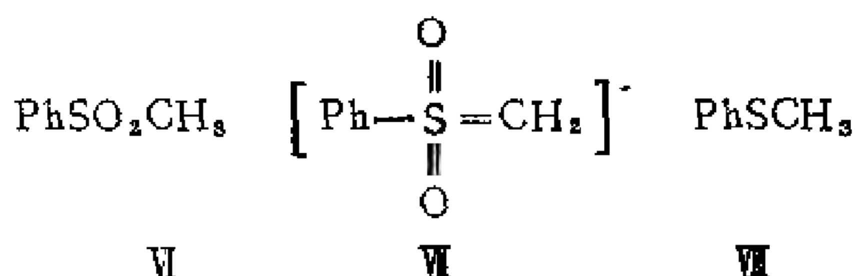
Ⅴ

最后，由于氯化磷腈中的键是定域的，这种类型的化合物将不显示特殊的磁性效应（例如环电流）。Craig 及其合

作者们亲自证实了上述定域键图象的这一显然的结论。

同样的论证可以适用于其它化合物，其中象磷或硫这一类的元素与两个或两个以上邻近原子形成 $d\pi—p\pi$ 键。因此基团 $\rangle C=O$ 和 $\rangle S=O$ 或 $\rangle S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ 之间表面的形式上的相似，是极其错误的假象，因为在前者的情况下，与邻近基团或原子的直接 π 相互作用是可能的(对照离于 $\ddot{O}^{-}—CH=O$)，而在后两种情况下则不可能。共轭效应不能通过象磷或硫这类原子借 $d\pi—p\pi$ 键合直接传递。由此可见，磷或硫这类原子是共轭链的天然关卡，它构成了共轭效应不可逾越的鸿沟。

诚然苯基甲基砜 $PhSO_2CH_3$ 中的甲基正如乙酰苯中的甲基那样是显酸性的；但这两者情况下的酸性成因不一样。在乙酰苯中，失去一个质子则产生中介离子 $PhCOCH_2^-$，它含有类似于烯丙基阴离子中的离域 π 体系。在Ⅵ的情况下，其离子(Ⅶ)在硫与氧或与 CH_2 之间有三个定域 π 键，是通过硫的不同的 3d 轨道所形成的。

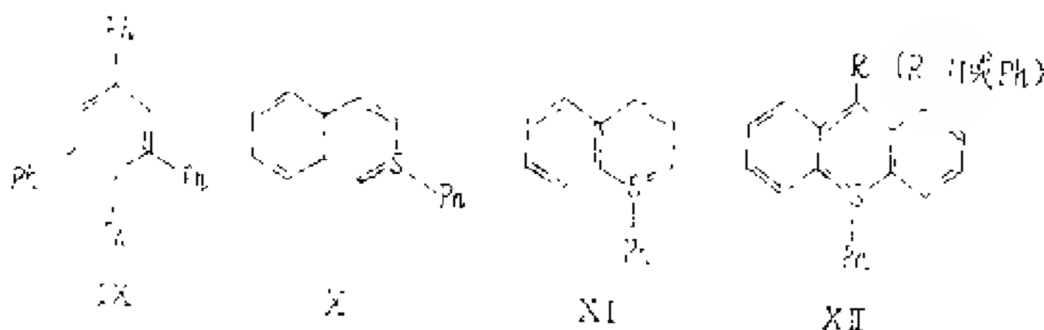


那么，为什么Ⅵ中甲基的酸性要比苯基甲基硫（Ⅷ）中甲基的酸性强得多？在此有两个主要的因素。第一，Ⅵ中的硫是六价的，按照定域键图象，这种类型的分子是由硫的激发形式 $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)$ $(3p_x)$ $(3p_y)$ $(3p_z)$ $(3d_1)$

$(3d_2)$ 所生成的，其中 d_1 和 d_2 是用以形成SOπ键的原子轨道。由于3d轨道的能量较高，因而它的体形比3s或3p轨道的大（即离核较远），故3d电子对硫的价层中其它电子的屏蔽效率低于3s或3p电子。换句话说，硫在这个激发形式中，空的3d轨道的电子亲合势大于一般二价基态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$ 中3d轨道的电子亲合势；结果Ⅵ中的硫原子利用它的空3d轨道去与一个邻近基团(即—CH_2^-)形成受电子π键，要远比Ⅶ中的硫构成受电子π键容易。第二，Ⅵ中的S＝O键在 $\overset{\delta+}{S}=\overset{\delta-}{O}$ 的意义上将是强极性的，结果硫上的正电荷将进一步增强它的受电子能力。

这个领域中的最后一个问题，是关于硫在象噻吩这样一类的芳杂环化合物中所起的作用。总之，这是不是要由价层中存在着3d轨道来决定？噻吩确实是比呋喃或吡咯要不活泼得多，说明噻吩的"芳性"要强些，而Longuet—Higgins把这个差别归之于唯有硫能够利用d轨道参加π成键。另一方面，所有这三种化合物都共轭于芳性离子 $C_5H_5^-$，由 $C_5H_5^-$ 中一个原子增加电负性的微扰而得到，微扰的结果导致中介稳定作用的下降。由于电负性按O＞N＞S的次序而下降，在此基础上我们可以预期这些化合物的化学稳定性按呋喃＜吡咯＜噻吩的次序而增大。实际情况确是如此。因此没有理由仅只根据稳定性就假设d轨道有重要贡献。将同样的考虑应用到其它已被研究过的物理性质和化学性质上，以期解决d轨道参与成键的问题，同样是没有道理的。总的说来，现有的证据说明d轨道的贡献不大，推测其原因可能是由于通常二价硫中d轨道的能量太高了。

然而，已知有一种情况，其中的硫大概使用了 d 轨道参加芳环的 π 成键，这就是噻苯衍生物（Ⅸ至Ⅻ）。



在此，仅由 p 轨道造出的 π 体系容纳不了这么多的电子，故 d 轨道绝不会袖手旁观。然而，这不足为怪，纵然 d 轨道在噻吩中是不参与成键的，因为Ⅹ中的硫原子是被激发到了四价状态。激发态硫的3d轨道的能量应比噻吩中未激发的二价硫原子 3d 轨道的能量低得多，从而激发态 3d 轨道将与邻近 π 体系发生较强的相互作用。但这个 d 轨道参与成键的确切性质仍然未定。Price 及其合作者依据 Longuet—Higgins对噻吩建议的模型，假设只涉及一个 d 轨道参与键合，但按照本节先前给出的论证来看，更可能是硫利用两个不同的 d 轨道参与成键，就象氯化磷腈中的磷原子那样。

这个领域中更多的进展，可能要有待于在分子轨道计算中包括 d 轨道的较好方法的发展。迄今所报道的大多数计算，或是根据于 HMO 近似，或是应用了 NCF 处理，其中的参量是推测的，或是选择得使与光谱数据相适合。这些计算都不能看作是对基态结构的可靠指导。

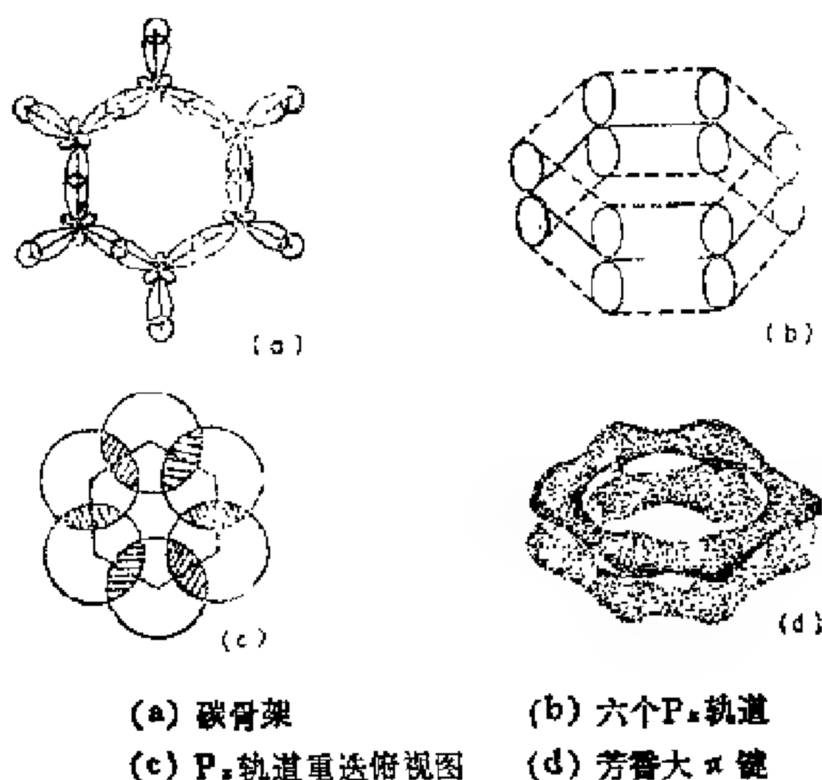
第 八 章

现代芳香性理论

芳香族化合物在化学反应中的特点是：不容易发生加成反应和氧化破坏（与开链共轭烯烃显著不同），而容易发生取代反应，并且在反应中保持环系不变。因为在历史上芳香族化合物都是一些从树脂和香精油中获得的具有芳香气味的物质，所以化学家们常把这一类化合物的上述化学特性笼统地称为芳香性。随着科学的发展，通过结构分析和化学反应等大量实验证明，这些物质大多具有苯环结构，为苯的同系物或衍生物。后来发现，许多含苯环结构的化合物并无芳香气味，因此，以“芳香”这种气味来概括化学性质或作为分类依据都是不科学的，“芳香”一词已失去原来的含义。实际上，在芳香族化合物中，大多数都是苯及其同系物或衍生物。

由此可见，苯是芳香族化合物中最基本、最简单、最典型的化合物，因其分子结构的特殊性，使它在有机化学电子理论中占有突出的地位。苯分子中的六个碳原子都具有三个 sp^2 杂化轨道，它们各以两个 sp^2 杂化轨道相互重迭形成六个碳—碳 σ 键，再各以另一个 sp^2 杂化轨道和氢原子的 1s 轨道重迭而成碳—氢 σ 键。由于 sp^2 杂化轨道分布的共平面性，六个碳原子共同构成一个六重对称性的平面六角环，各

个键角均为120°，各碳原子剩余的一个 p_z 轨道则和上述共轭平面相垂直，从而两两平行肩并肩地重迭而成统一的芳香大 π 键，并对上述平面六角环作对称分布，如图 8—1 所示。



(a) 碳骨架　　(b) 六个 P_z 轨道

(c) P_z 轨道重迭俯视图　　(d) 芳香大 π 键

图8—1　苯的分子结构

一、芳香性的结构根源

芳香环内 π 电子的特征是现代芳香性理论的基础。所谓芳香六电子组，实际上乃是六个 π 电子组成的统一的电子云体系。根据分子轨道法，组成芳香体系的 n 个 p_z 轨道，将组合成 n 个 π 型分子轨道。其中有成键、反键和非键分子轨道之分。成键分子轨道的能量比对应的原子轨道能量低，而反

键分子轨道的能量则比对应的原子轨道能量高。因此，根据Pauli 原理和能量最低原理，基态分子的 π 电子优先占据成键分子轨道，以使体系稳定。假如电子占据非键分子轨道，则其能量和处在对应的原子轨道中是一样的。π 电子的能量通常以共振积分（也称交换积分）β 表示，其值一般为-16～-20千卡/克分子。

分子轨道能量的精确计算，在数学上是非常复杂的。但是运用 Hückel 分子轨道法可以推导出一个简单的公式，根据此公式采取简单的作图法可以近似地求得。

让我们从这里开始：假定分子轨道写成LCAO形式

$$\psi=\sum_{v} C_v \phi_v \tag{8·1}$$

ψ 是某个 Hamilton算符H的本征函数，即

$$H\psi=E\psi \tag{8·2}$$

若将（8·1）式代入（8·2）式中，我们得到

$$H\sum_{v} C_v \phi_v = E\sum_{v} C_v \phi_v$$

$$\sum_{v} C_v (H-E)\phi_v = 0 \tag{8·3}$$

我们用一个原子轨道，譬如 ϕ_μ（或用它的复共轭函数，如果处理的是复函数的话）左乘，并对电子所占据的整个三维空间积分，从而导致

$$\sum_{v} C_v \left(\int \phi_\mu H \phi_v dv - E\int \phi_\mu \phi_v dv\right) = 0$$

$$即\sum_{v} C_v (H_{\mu v} - S_{\mu v}E) = 0 \tag{8·4}$$

式中 $H_{\mu v}=\int \phi_\mu H \phi_v dv$　　　$S_{\mu v}=\int \phi_\mu \phi_v dv$

根据 Hückel 分子轨道法的基本假定：

（1）$S_{\mu\nu}=0$，若 $\mu\neq\nu$； $S_{\mu\mu}=1$，若原子轨道归一化。

（2）$H_{\mu\mu}=\alpha$。

（3）$H_{\mu\nu}=\beta$，若原子 μ 和原子 ν 直接键合。

（4）$H_{\mu\nu}=0$，若原子 μ 和原子 ν 不直接键合。

则方程（8·4）成为

$$C_\mu(\alpha-E)+\sum_{\nu\to\mu}C_\nu\beta=0$$

如果设 $X=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$，我们有

$$XC_\mu+\sum_{\nu\to\mu}C_\nu=0 \qquad (8\cdot5)$$

环多烯的久期方程（8·5）可写为

$$C_{\mu-1}+XC_\mu+C_{\mu+1}=0 \qquad (8\cdot6)$$

这里 $\mu-1$、μ、$\mu+1$ 是环中相继的原子。要确定系数 C_μ 的普遍解，我们必须寻求一个以 m（环中的原子数）为周期的函数。作为试探函数，我们取 $C_\mu=\sin K\mu$，这里 $K=2\pi j/m$，j 是整数。这个试探函数满足边界条件 $C_\mu=C_{m+\mu}$。将试探函数代入（8·6）式中，我们得到

$$\sin K(\mu-1)+X\sin K\mu+\sin K(\mu+1)=0 \qquad (8\cdot7)$$

因为

$$\sin A+\sin B=2\sin\tfrac{1}{2}(A+B)\cos\tfrac{1}{2}(A-B)$$

将（8·7）中的第一项和最后一项结合后，我们有

$$2\sin K\mu\cos K+X\sin K\mu=0$$

故得 $X=-2\cos K$，代入 $X=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$ 中，即可求得单环共轭分子 π 能级的一般表达式：

$$E_j=\alpha+2\beta\cos K=\alpha+2\beta\cos\frac{2\pi j}{m} \quad (8\cdot8)$$

$$(j=0,\ 1,\ \cdots\cdots\frac{m}{2})$$

当m为偶数时，除最低和最高能级为非简并外，其余能级都是二重简并的，具体是：

$$E_0=\alpha+2\beta$$

$$E_1=\alpha+2\beta\cos\frac{2\pi}{m}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$E_{\frac{m}{2}}=\alpha-2\beta$$

亦即在（$\frac{m}{2}+1$）个π能级中，只有E_0与$E_{\frac{m}{2}}$是非简并的，而E_1，……$E_{\frac{m}{2}-1}$是二重简并的，它们对称分布于水平线$E=\alpha$上下。易知若$m=4n+2$，π能级数为（$2n+2$），其中（$n+1$）个：$E_0<E_1<\cdots\cdots<E_n$是成键能级，另一半$E_{n+1}<E_{n+2}<\cdots\cdots<E_{2n+1}$是反键能级。（$n+1$）个成键能级正好容纳（$4n+2$）个π电子，产生能量最低的闭壳层结构，这类分子的π电子系统比一般的直链烯烃更稳定，不易发生加成反应；而可发生取代反应，这就是上文所说的芳香性。典型代表如苯，两个成键能级为$E_0=\alpha+2\beta$，$E_1=\alpha+\beta$（二重简并），容纳六个π电子，总能量$E_\pi=6\alpha+8\beta$，比己三烯的$E_\pi=6\alpha+7\beta$更低。若$m=4n$，在总共（$2n+1$）个能级中，成键和反键能级各为n个，除此外，编号n的简并能级为非键能级：$E_n=\alpha$，这类分子包含4n个π电子，成键能级只能容纳（$4n-2$）个，剩余2个电子填入E_n；由于Hund规则的限制，能量最低的是三重态（双自由基），而非线性分子

双自由基是不能稳定存在的（Jahn—Teller定理）。典型代表如环丁二烯，尚未分离成功；环辛四烯则畸变为更稳定的船式构型。

对于m为奇数的共轭环，(8·8)式给出如下的具体能级：

$$E_0=\alpha+2\beta$$

$$E_1=\alpha+2\beta\cos\frac{2\pi}{m}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$E_{(m-1)/2}=\alpha+2\beta\cos\frac{(m-1)\pi}{m}$$

$$E_{(m+1)/2}=\alpha+2\beta\cos\frac{(m+1)\pi}{m} \qquad (8\cdot9)$$

亦即在$\frac{m+1}{2}$个π能级中，只有最低能级是非简并的，其余能级都是二重简并的。显然，能级分布不对称于水平线$E=\alpha$，这类共轭分子称作非交替烃，以区别于能级对称分布的交替烃。非交替烃分子图的特征是：不能用两种颜色来完成全部碳原子的交替染色；所有含奇元环的共轭分子都属于非交替烃。(8·9)式表明：当$m=(4n+1)$时，有$(n+1)$个成键能级（$E_0<E_1<\cdots\cdots<E_n$）和n个反键能级（$E_{n+1}<\cdots\cdots<E_{2n}$）；成键能级填满，即容纳$(4n+2)$个$\pi$电子的态是最稳定的态，因此这类分子的负离子比中性分子稳定，例如环戊二烯基大都以负离子的形式出现。当$m=(4n+3)$时，也有$(n+1)$个成键能级，但有$(n+1)$个反键能级；因此也是容纳$(4n+2)$个π电子的态最稳定；亦即这类分子的正离子比中性自由基稳定，环庚三烯基属于这一类型，它大都以正离子的形式出现。

上述分析及其结论如以作图法来说明，将会显得更加简明而直观，更加一目了然。对环状芳香体系作图，依(8·8)式是以 α 作圆心，表示原子轨道，以基态乙烯 π 电子的能量 2β 作半径画圆，将 n 边正多边形画在圆内，并且使某一个顶点朝向正下方，由此在圆周上可以找到 n 个点（即正 n 边形的顶点）作为分子轨道，它们的能量可相应地在纵坐标上求得。基态分子中的 π 电子应以 Pauli 原理、能量最低原理和 Hund 规则，按照分子轨道能量由低到高的顺序依次填入各分子轨道中。整个 π 电子体系的总能量差不多是每个分子轨道能量乘上其中电子数再相加所求得的总和。

例如，苯分子中的六个 p_z 轨道可组成六个 π 型分子轨道，它们的俯视图如图 8—2 所示。

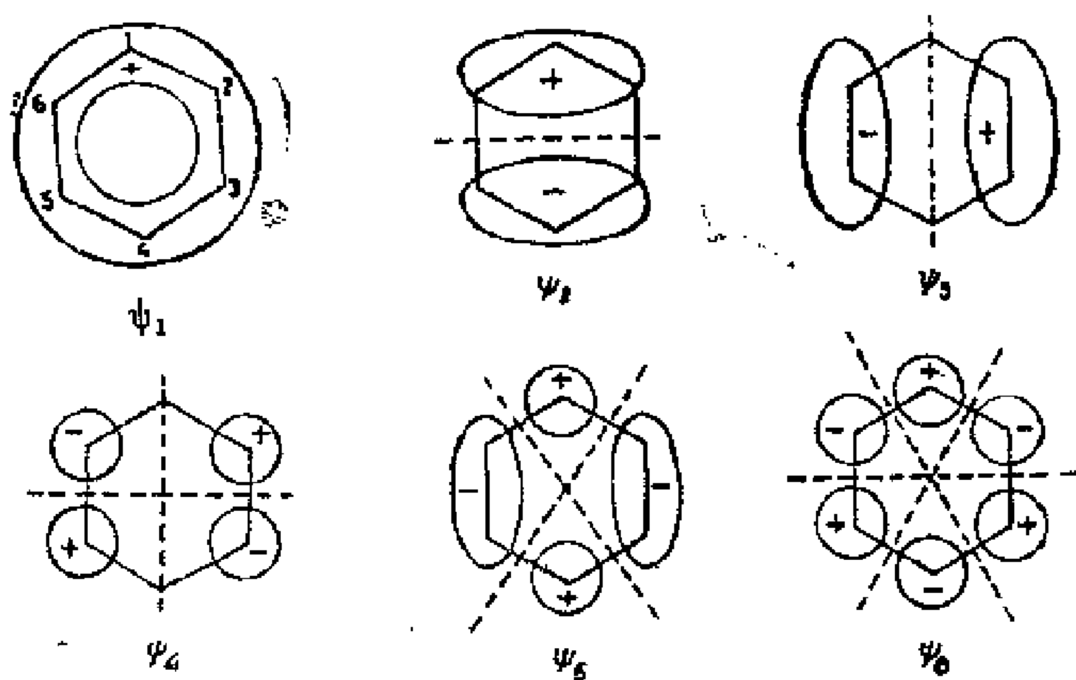


图8—2　苯分子的 π 轨道俯视图

前已述及，分子轨道中的节面数目越多，能量就越高。由图8—2可见，ψ_1没有节面，能量最低，为$\alpha+2\beta$；ψ_2和ψ_3都有一个节面（用虚线表示），能量比ψ_1稍高，为$\alpha+\beta$；ψ_4和ψ_5都有两个节面，能量比ψ_2、ψ_3高，为$\alpha-\beta$；ψ_6有三个节面，所以它的能量最高，为$\alpha-2\beta$。ψ_1、ψ_2、ψ_3为成键轨道，ψ_4、ψ_5、ψ_6为反键轨道。苯分子在基态下只有ψ_1、ψ_2、ψ_3充满电子，而ψ_4、ψ_5、ψ_6则全空着。依照上述作图法可绘出苯分子π轨道的能级图如图8—3所示。

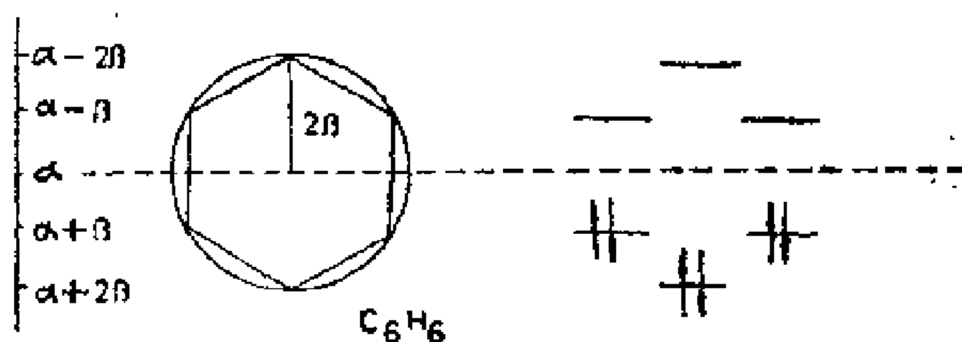


图8—3　苯分子的π轨道能级图

由图8—3可以看出，苯分子的全部能量低的π成键轨道都充满了电子，这就最大限度地利用了所有的成键因素。由图8—3还可看出，苯分子的全部能量高的π反键轨道均空着，这就最大限度地避免了所有的反键因素。成键因素充分利用，反键因素尽量避免，这就是苯分子的封闭共轭系统具有芳香稳定性的内在原因。

苯分子的芳香大π键键能为

$$
\begin{aligned}
E_{大\pi} &= 6\alpha-[2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)] \\
&= 6\alpha-[6\alpha+8\beta] \\
&= -8\beta
\end{aligned}
$$

而乙烯分子中的π键键能为

$$E_{\pi}=2\alpha-2(\alpha+\beta)=-2\beta$$

依能量加合原理，具有三个孤立双键的三烯烃，其π键的总能量为-6β，和苯相差-2β，这个差值就是苯分子的共轭能（De）。即

$$De=-8\beta-(-6\beta)=-2\beta$$

这就是说，大π键比三个孤立的小π键更为稳定，所以苯分子的电子配布采取大π键而不采取小π键。这也说明为什么苯的化学性质比一般含有小π键的烯烃来得稳定。

根据图解法还可在五元环$C_5H_5^-$和七元环$C_7H_7^+$中找到与苯相同的芳香六电子组；相应的自由基($C_5H_5^{\cdot}$，$C_7H_7^{\cdot}$)和电性相反的离子（$C_5H_5^+$，$C_7H_7^-$）则不然，由于它们的π电子数不是六个，因而不是成键分子轨道尚余空位，便是有多余的电子被填到能量较高的反键分子轨道中去，这样就不能形成六个π电子的闭合体系，致使共轭能减小，体系不稳定，如图 8—4 和图 8—5 所示。

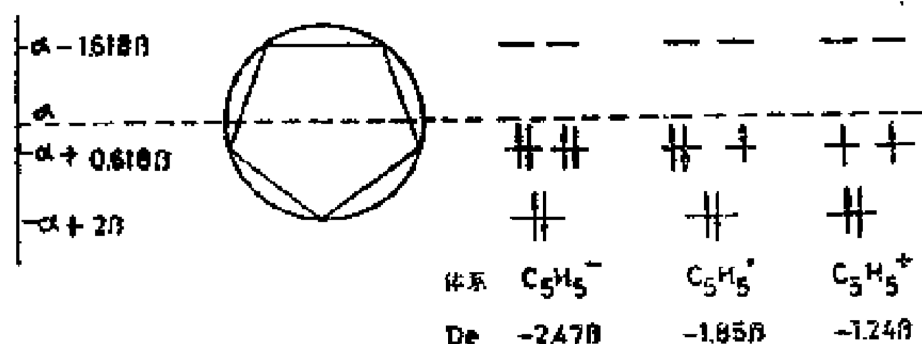


图8—4　环戊二烯的π轨道能级

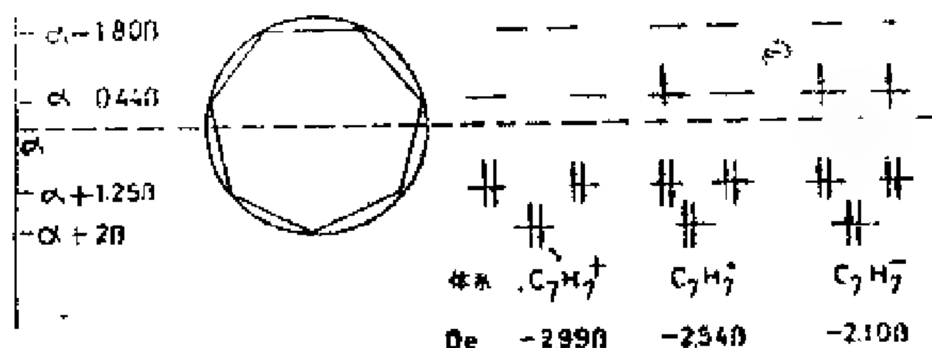


图8—5　环庚三烯的π轨道能级

由上述可见，$C_5H_5^-$、$C_7H_7^+$和苯一样，都是六个π电子组成的闭合体系。共轭能均比相应的自由基和电性相反的离子为大。因此，Hückel早在四十年前曾预言五元环$C_5H_5^·$和七元环$C_7H_7^·$都有形成离子的倾向，前者与卤素原子一样，竭力得到一个电子生成阴离子$C_5H_5^-$；后者与碱金属原子相同，力求失去一个电子生成阳离子$C_7H_7^+$；苯则和惰性气体原子类似，既不易得到电子，也不易失去电子，力求保持C_6H_6的中性分子现状。在基态下，它们各自的三个能量低的成键轨道均被六个π电子恰好充满，形成六个π电子的闭壳层结构，从而导致体系能量降低。因此，体系是稳定的，亦即获得了芳香性。这是造成芳香体系具有化学稳定性的根本原因，也是芳香六电子组在理论上的证明[31]。

二、Hückel 规则——单环共轭多烯芳香性的判别

由上述的简单分子轨道法，Hcküel导出一个简单的法则——Hückel 规则。由于每个分子轨道可容纳两个电子，

惟有（4n+2）个（n=0、1、2、……）π电子的环系不饱和分子具有闭壳层组态，故在化学上它是具有芳香性的稳定分子。有（4n+1）个π电子的化合物是自由基，而有4n个π电子的化合物的基态将是三重态的双自由基，由于这种分子的能量比对应的开链共轭烯烃的能量还要高，表现得异常活泼，故称为反芳香性的分子。现把环多烯的综合情况归纳在表8—1中。

表8—1　环多烯的综合情况

	3	4	5	6	7	8	9	10
n	0	1	1	1	1	2	2	2
π电子[illegible]	4n+3	4n	4n+1	4n+2	4n+3	4n	4n+1	4n+2
[illegible]	−1	±2	+1	0	−1	±2	[illegible]	0

（左栏标注：反键轨道、非键轨道、成键轨道，E(β)：−2.0、−1.5、−1.0、−0.5、0、+0.5、+1.0、+1.5、+2.0）

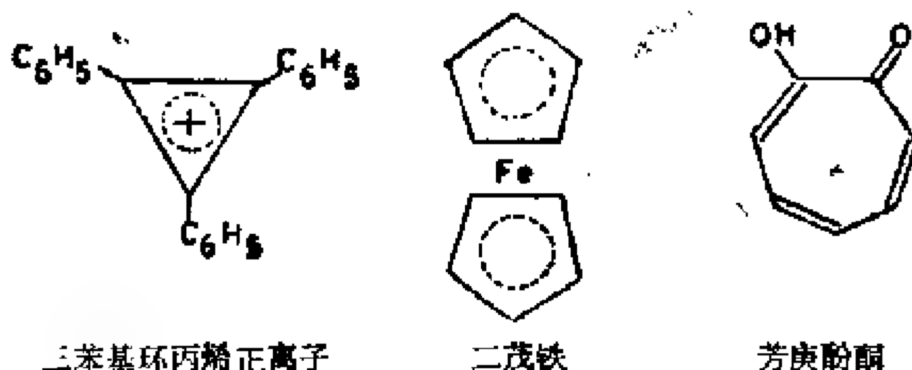
Hückel 规则的意义是明显的，它可以说明早就熟知的

具有芳香六电子组的苯、杂环及其衍生物的芳香性，还能预示其它芳香六电子体系以及符合 Hückel 规则：π 电子数为 2、6、10……的芳香体系存在的可能性；对环丁二烯和环辛四烯为什么不具有芳香性也给出了令人满意的解释。

现在让我们来讨论一下 Hückel 规则的适用范围。

1. Hückel 规则对大环轮烯的适用范围

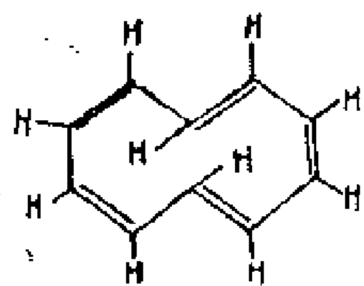
包含两个 π 电子（n=0）的环丙烯正离子是一个芳香化合物的例子。这个离子的衍生物（例如三苯基环丙烯正离子）是相当稳定的，而对应的负离子或自由基的衍生物都不存在。包含六个 π 电子（n=1）的苯及其同系物和衍生物、环戊二烯负离子及其衍生物二茂铁，环庚三烯正离子及其衍生物芳庚酚酮等都是芳香化合物。



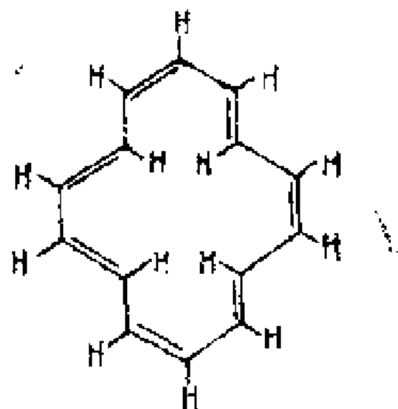
三苯基环丙烯正离子　　二茂铁　　芳庚酚酮

当 n>1 时，较缜密的理论表明，在大环轮烯中，碳—碳键拉长和缩短的变形甚至在满足（4n+2）个 π 电子的条件下也可能发生。如果 n 不大，由于键角张力的出现和非键合原子的排斥，该分子不能采取使 π 电子稳定化所需要的平面构型。例如 $C_{10}H_{10}$ (n=2) 仍未制备出来，虽然近年有人发表了不稳定的环癸五烯的合成，但是并没有分离出稳定的

环癸五烯，而是根据对反应物光异构化的可能历程的考察，推断环癸五烯应作为反应中间体存在于体系中（详见第十二章）。再如$C_{14}H_{14}$（$n=3$）虽已制备出来，但很不稳定。

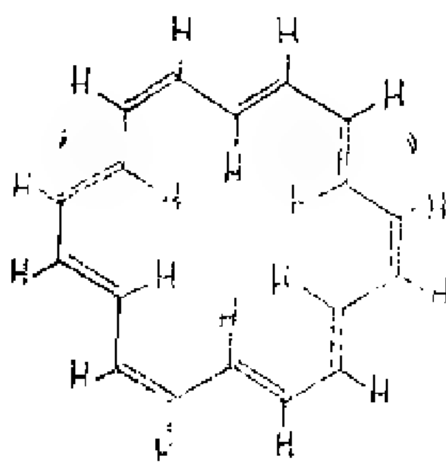


环癸五烯



十四轮烯

包含十八个π电子（$n=4$）的十八轮烯已经制得，并发现它比包含二十个π电子的二十轮烯更为稳定。在很特殊的条件下，它发生典型的芳香性取代反应。然而，这个分子决不象苯那样稳定，这可能是环内氢原子互相排斥的缘故。


十八轮烯

Hückel 规则预言，方形的环丁烯C_4H_4的基态应该是三重态的双自由基，现有的实验证据支持这一观点，例如试图制备它的简单衍生物的努力均以二聚体而告终。环辛四烯若取平面构型也应该是三重态的双自由基，但它却是以非平面的船式结构存在，其中每个双键几乎垂直于它的相邻

键，因而它们之间的π重迭很小，故具有烯烃的性质。可是，它的二价负离子$C_8H_8^{-2}$显示出有一个离域π电子体系，而且可能是平面结构。而对于环丁二烯却没有非平面的船式结构以摆脱其三重态双自由基的境遇，唯有借某个反应才可得以避免。由于这个原因，环丁二烯比正常双烯还要活泼，可能是最活泼的已知双烯，即它是反芳性的。共振论曾断定环丁二烯、环庚三烯与苯一样，都是芳香性的稳定分子，因为它们都有两个等价的价键结构，这个数目和苯的相同。共振论的这一预言显然和实验事实相矛盾。两种理论对环丁二烯和环庚三烯所做预言的不同结局，是分子轨道理论远优于共振论的一大证明。

由上述可知，当n＝0、1、2、3、4时，Hückel规则是适用的，即含有2、6、10、14、18个π电子的轮烯是芳性的（空间效应部分地破坏了这一结论），而含有4、8、12、16个π电子的轮烯则是反芳性的。但是随着环的增大，最高成键的π轨道能级和最低反键的π轨道能级都逐渐向原子轨道能级逼近，二者的差别越来越小。所以当n⩾5时，Hückel规则就不适用了，即含有20、22、24、26、28、30个π电子的大环轮烯的芳性和反芳性都不明显，实际上它们都是非芳香性化合物了。

在环状分子中，π电子离域的最有说服力的证据来自它的高抗磁性。当有垂直于分子共轭平面的磁场存在时，π电子就象超导环中的自由电子一样作环流运动，于是便形成反向的环电流。环电流产生一个与外加磁场相对抗的磁场，从而产生抗磁性。在核磁共振谱中，此抗磁性效应可通过环外质子高的去磁屏和环内质子高的磁屏清楚地看到。芳香化合

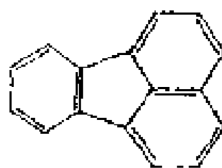
物分子中环电流的强弱往往是它们的芳香性的量度。因此，通过用物理方法测定某化合物分子中的环电流即可探知该化合物芳香性的强弱[32]。这种物理方法比考察化学性质的方法要精确得多，例如，十四轮烯和二十二轮烯都很不稳定，根本谈不上芳香取代反应的问题，从化学角度来看，是无芳香性的，可是用物理方法却可以测出它们分子中的环电流，说明它们是具有微弱的芳香性的，于是，有人把通过考察芳香取代反应所确定的芳香性称为古典芳香性，亦可称为狭义芳香性；而把通过测定环电流所确定的芳香性称为现代芳香性，亦可称为广义芳香性。但是，也有人认为，用这样一种物理性质来描述分子的芳香性，其根据是不充分的。

2. Hückel 规则对双环和稠环的适用范围

Hückel规则可以适用于双环，由于中间桥键并不引起整个体系芳香性的本质的变化，而是维持其平面性所必需的。例如偶苯（biphenylene）、萤蒽和苝（Perylene）等就是如此。桥键不但不破坏芳香体系，而且有时还可以使极不稳定的单环芳香性体系变成相当稳定的芳香分子。例如薁可以看作是十轮烯受到轻度微扰的一种形式，它所多出的一个桥键对于 π 能量没有贡献（π 键键级为零），故此桥键乃是一根准单键（即纯粹的单键）。



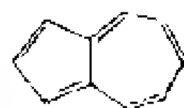
偶苯



萤蒽



苝

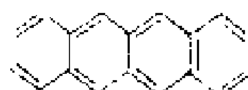


薁

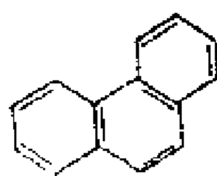
稠环中只要桥键上的碳原子不为三个环所共有，Hückel 规则就可以适用，例如萘、蒽、四省、五省、菲、1,2-苯并蒽等就是如此。

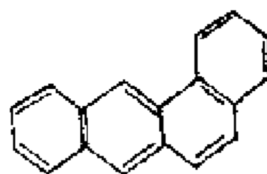

萘

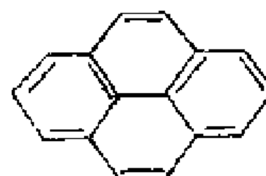

蒽


四省


五省


菲

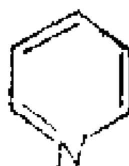

1,2-苯并蒽


芘

它们都含有 (4n+2) 个 π 电子，因此它们都是芳香化合物。但是，如果桥键上的碳原子为三个环所共有，则 Hückel 规则即不适用。例如芘等就是如此。

3. Hückel 规则对杂环化合物的适用范围

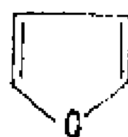
Hückel 规则对于没有 d 轨道参加的含氮、氧的杂环体系，例如吡啶、吡唑、呋喃和 γ—吡喃酮等也都适用。但对有 d 轨道参加的含硫、硅、锗的有机杂环以及含有磷、砷、硫的无机杂环体系都不适用。



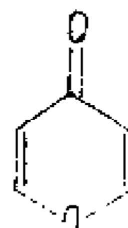
吡啶



吡唑



呋喃



γ—吡喃酮

三、共轭能指标——多环共轭体系芳香性的判别

七十年代 B.A.Hess, Jr. 和 L.J.Schaad 基于 Hückel 分子轨道法计算了一些环状共轭体系包括多环共轭烃的单个 π 电子的共轨能（REPE）。用共轭能指标作为这些体系是否具有芳香性的判据：若 REPE>0，则该化合物是芳香性的；若 REPE=0。则该化合物是非芳香性的；若 REPE<0，则该化合物是反芳香性的[33,34]。但是应当指出，共轭能指标的计算涉及到分子的定域结构、定域能和非定域能，虽然定域能可以通过查文献[35]、[36]、[37]所附的表进行计算，但非定域能却很难计算，一般说来要使用电子计算机或查阅文献计算值，这对于多数有机化学工作者来说是不可行的，故本书不做详细介绍。

四、微扰法——多环交替烃芳香性的判别

Dewar 和 Languet—Higgins 等根据微扰理论，将一般有机化学的问题如芳香性、芳香能、芳香环上取代基的影响，杂环共轭体系中杂原子的影响等问题简化为分子片断的结合问题。这可称为由分子片断建造分子法，现称为微扰分子轨道法。即是通过分子片断的分子轨道的线性组合来求出一个较复杂分子的某一分子轨道的能量，或求出较复杂分子与组成它的分子片断的能量之差。当分子片断为两个奇数交替烃时，计算过程是极其简便的，不仅如此，这一方法的优

点还在于它提供了直接计算分子的某些性质的可能性，而且在某些情况下，比直接求解久期方程式所得的结果更准确。尤为重要的是这种方法不但不屏弃迄今沿用的古典结构式，而且还赋予它们更加深刻而明确的意义。

以R和S分别表示两个分子片断，设二者都是奇数交替烃，它们分别通过原子 r 和s 结合而成 RS 后，则 $E_{RS}=\alpha \pm a_{0r}a_{0s}\beta$，$a_{0r}$ 和 a_{0s} 可以用简便方法求得，而无须求解久期方程式。这样，求解交替烃的两个分子轨道的能量问题，就可以简化为连接两个奇数交替烃而形成一新键的问题。

因为二个奇数交替烃R与S的非键分子轨道中各含有一个电子，其能量为α，故R与S结合成 RS 后，能量的改变应为

$$\Delta E=2E_{RS}-2\alpha=2(\alpha+a_{0r}a_{0s}\beta)-2\alpha=2a_{0r}a_{0s}\beta$$

若R与S结合成 RS 时，两个相连的原子不只一对，则

$$\Delta E=\sum_{rs}2a_{0r}a_{0s}\beta=2\sum_{rs}a_{0r}a_{0s}\beta$$

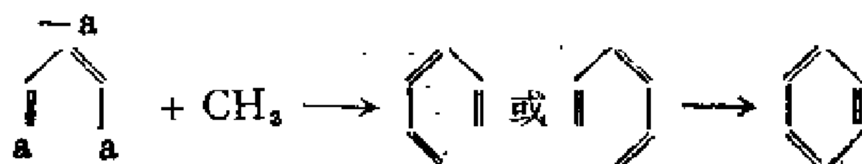
上述原理在处理若干实际问题中具有十分重要的意义。例如，利用上述方法可以分别求出环形共轭体系和对应的开链共轭体系的结合能（即R和S结合成RS后能量的改变），就可以求出二者结合能的差值，而此能量差即为该环形共轭体系的芳香能。而一旦求得了环形共轭分子的芳香能，就可以粗略地判断出它们的稳定性如何。

因为任何非键分子轨道的能量都是和游离碳原子 2p 轨道的能量（α）相同的，所以上述解决问题的办法可以采取更为简单的形式。甲基可看作是"奇交替烃"的极限情况，它的"非键分子轨道"正好就是一个原子轨道。如果由奇交

替烃R与甲基结合构成偶交替烃，于是结合能由上述方程按a_{0s}等于1来给出，即

$$\Delta E = 2\sum_{r} a_{0r}\beta_{rs}$$

如此，苯和己三烯都可由2,4-戊二烯与甲基相结合而构成，即



由上式可以求得整个上述过程中π电子能量的改变ΔE_B为：

$$\Delta E_B = 2(a_{0r} + a_{0r})\beta_{rs} = 4a_{0r}\beta_{rs}$$

在此过程中，第一步即甲游基与戊二烯游基结合成己三烯时，π电子能量的改变ΔE_H为：

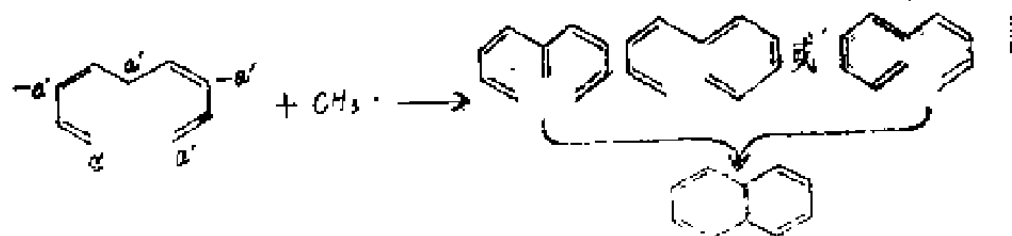
$$\Delta E_H = 2(a_{0r})\beta_{rs} = 2a_{0r}\beta_{rs}$$

故苯较己三烯在π电子能量上約低

$$4a\beta - 2a\beta = 2a\beta = \frac{2}{\sqrt{3}}\beta \quad (a = \frac{1}{\sqrt{3}})$$

此即为苯的芳香能。

用同样的方法可以求出萘的芳香能。



由甲基和壬四烯游基组成萘时，π电子能量变化ΔE_B为：

$$\Delta E_B = 2(a' + a' + a')\beta = 6a'\beta$$

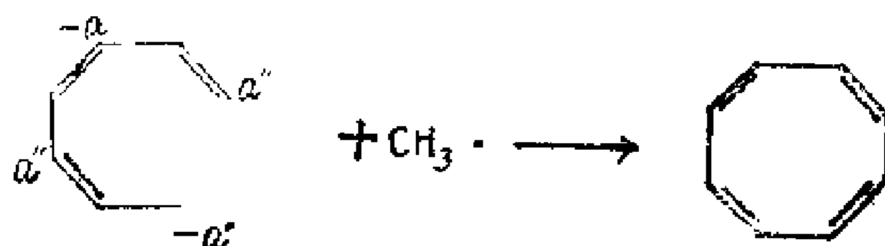
而在上述过程中，第一步即甲基和壬四烯游基结合成癸五烯时，π 电子能量的改变 ΔE_H 为：

$$\Delta E_H = 2(a')\beta = 2a'\beta$$

故萘的芳香能为：

$$6a'\beta - 2a'\beta = 4a'\beta = \frac{4}{\sqrt{5}}\beta$$

若用同样的方法处理环辛四烯，则相应的过程可以表示如下：



由上式可以看出，组成庚三烯游基的非键分子轨道两端碳原子的原子轨道系数反号，故键合过程中 π 电子能量的改变为零。即

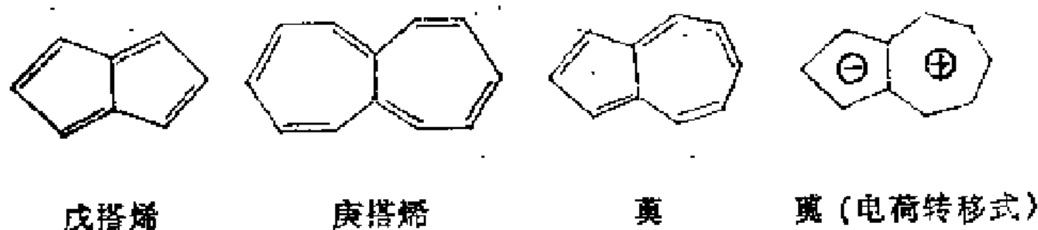
$$\Delta E_C = 2(a'' - a'')\beta = 0$$

从而环辛四烯的芳香能为零，故它无芳香性。这种情况出现于其它含有 4n 个碳原子的环状共轭多烯。因而很明显，只有含 (4n + 2) 个碳原子的环状共轭多烯才可能具有芳香性。这一结论显然是与 Hückel 规则相一致的。但是这种求芳香能的方法只适用于环中的碳原子数和 π 电子数相等的情况，即只适用于中性共轭多烯。当环中的碳原子数和 π 电子数不相等时，如环戊二烯负离子、环庚三烯正离子等，此方法就不适用了。

由上述推论还可以看出：甲游基与戊二烯游基或壬四烯游基结合的方式都不只一种，而通过每一种方式都可以形成一种相当的开链共轭多烯，并且对π电子能量的改变具有相等或大约相等的贡献．从而对最后形成的芳烃的全部共轭能也有相等或大约相等的贡献．这就说明了为什么当对于一个化合物可以举出几个能量相近的公认古典结构式时，就不能用任何单独的古典结构式来代表这个化合物的结构。

五、图论法——多环非交替烃芳香性的判别

微扰法对于某些特殊的骈环型（两环共用两个碳原子，如萘是骈环型分子）偶非交替烃也能判别其芳香性，例如戊搭烯和庚搭烯各由两个五元环和七元环所组成，π电子总数分别为8和12个，它们都是反芳香性的，当然用 Hückel 规则也能得出相同的结论．薁是由一个五元环和一个七元环所组成的，其π电子总数为10个，按微扰法和 Hückel 规则都应是芳香性的，实验事实也支持这一结论．



戊搭烯　　庚搭烯　　薁　　薁（电荷转移式）

如果按照图论法——二维量子拓扑学的研究，（4n＋1）元环有带部分负电荷的趋势；（4n－1）元环有带部分正电荷的趋势，因此，薁的两环可通过电荷转移分别部分地满足

(4n+2) 个 π 电子的条件（见薁的电荷转移式），从而具有一定程度的芳香性。它的较大的偶极矩表明了两环间的确存在电荷转移。至于戊搭烯，两环都有带负电荷的趋势，庚搭烯两环都有带正电荷的趋势，整个分子是反芳香性的。前者只有双负离子而后者只有双正离子是芳香性的。反之，前者的双正离子和后者的双负离子都是反芳香性的。



戊搭烯双负离子　庚搭烯双正离子　戊搭烯双正离子　庚搭烯双负离子

1977年，A.Graovac 和 I. Gutman 等人将图论研究推广到多环非交替烃的芳香性，指出多环体系中如果(4n+1)元环和(4n−1)元环能成对出现，则此对奇元环是芳香性的，由于它们的特殊物理化学特性，我们不妨称它们为共轭双奇元环，薁就是一个共轭双奇元环分子。

联环型（两环用一条双键或单键相连，如联苯即为联环型分子）双奇元环有下列三类：

1. 两环均为 (4n+1) 元环，如化合物（1），按照图论的研究，两环都有带负电荷的趋势，共轭能指标表明整个分子是反芳香性的，只有它的双负离子（2）才是芳香性的。



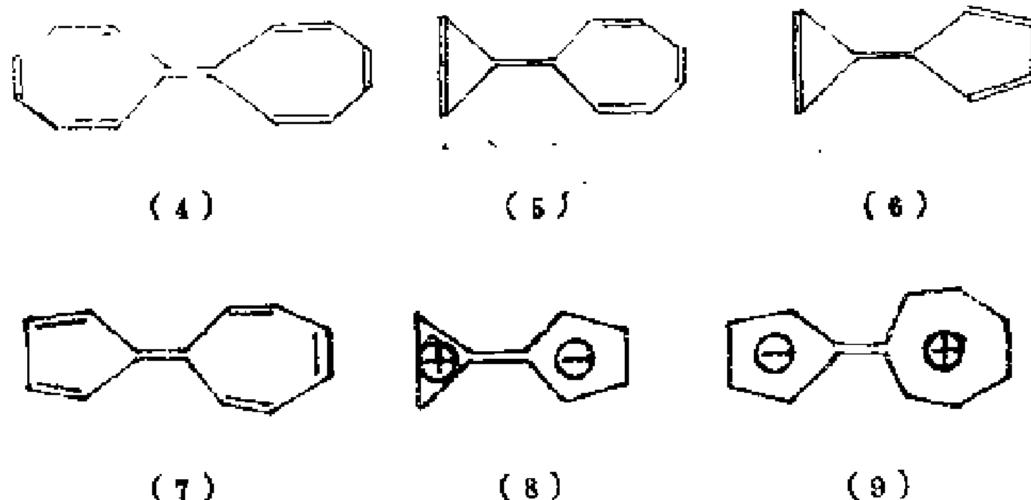
(1)



(2)



(3)



2. 两环均为（4n−1）元环，如化合物（3）、（4）、（5），两环都有带正电荷的趋势，共轭能指标说明分子是反芳香性的，只有它们的双正离子是芳香性的。

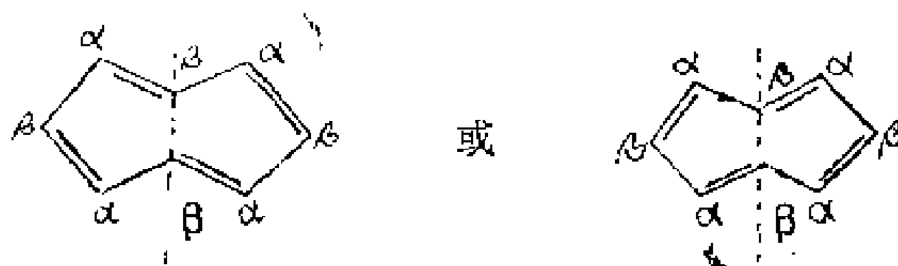
3. 联环型的共轭双奇元环分子，如化合物（6）、（7），两环可通过中间的双键进行电荷转移，可表示为（8）和（9），所以它们都有一定程度的芳香性，它们的共轭能指标也都是正值。

微扰法对这类分子是无能为力的，只能得出各奇元环为非芳香性的结论。而图论法和共轭能指标判别这类分子都是可行的。

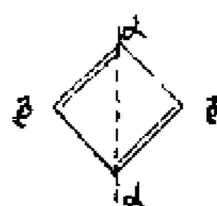
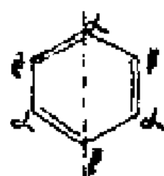
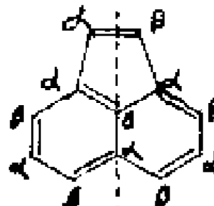
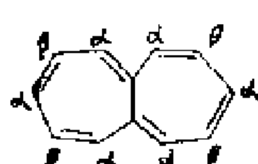
六、Craig 的经验判别法[38]

Craig 根据价键波函数的完全对称性，提出了一个简单的识别芳香烃与伪芳香烃的经验方法。被判断的烃类必须至少含有一个通过两个 π 中心（即不饱和碳原子）的对称轴。把环上 π 中心交替地标上自旋符号 α 和 β，并使双键的二端

（按 Kekule 结构式）分别为 α 和 β。如果 p 为以对称轴为对称的 π 中心数，例如：



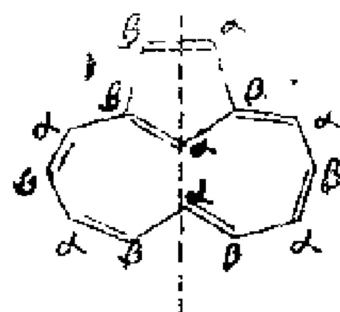
在上式中 p＝2； 而 q 为当分子绕对称轴旋转180°时对称 π 中心的 α 与 β 符号的改变数，在上式中 q＝0。若（p＋q）为偶数，则价键的基态为对称的，该化合物具有正常的芳香性；若（p＋q）为奇数，则价键的基态将不完全是对称的，该化合物就不具有芳香化合物的稳定性，它必然是伪芳香烃。例如上式中的双环辛四烯 p＋q＝3＋0＝3，故应为伪芳香烃，下面再以环丁二烯、苯、苊烯和庚搭烯为例来说明这个方法。

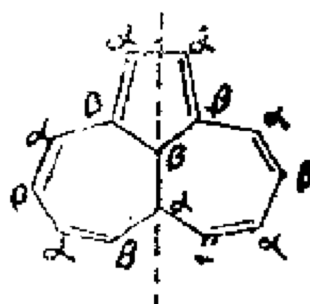
p＝1	p＝2	p＝5	p＝5
q＝0	q＝0	q＝1	q＝0
p＋q＝1（奇数）	p＋q＝2（偶数）	p＋q＝6（偶数）	p＋q＝5（奇数）
环丁二烯	苯	苊 烯	庚搭烯
（伪芳香烃）	（芳香烃）	（芳香烃）	（伪芳香烃）

Craig 的这个经验判别法适用的范围很广，特别是对于桥键上的碳原子为三个环所共有的稠环，Hückel规则已无能

为力，而 Craig 的这个方法基本上仍可适用，例如对苊烯的判断就是如此；只有在少数情况下结果不够肯定，如：



p=6
q=1
p+q=7（奇数）



p=6
q=0
p+q=6（偶数）

因为得到二种不同的结果，所以该化合物到底是芳香烃还是伪芳香烃，难以做出结论。

七、傅相锴的直观判别法

西南师范学院傅相锴把 Hückel 规则、共轭能指标、微扰法和图论法等综合起来，形成了一套完整的推广的Hückel规则，用这种方法来判别多环共轭体系的芳香性是极为直观和方便的。

他研究了上述的各主要判别方法，着重研究了一些芳香性有争议的分子，尽可能结合核磁共振谱的质子化学位移数据，发现了下列一些规律：

1. 各环均为芳环的多环交替烃，整个分子是芳香性的。例如萘、蒽、菲、多省、䓛等苯型烃，不管用微扰法、共轭能指标或图论法甚至共振论法计算的共轭能作为判据都

说明它们是芳香性的．核磁共振谱数据也证明它们是芳香性的．这说明环的稠合不会从根本上改变各环独自的芳香性，但可减弱各环的芳香性程度．

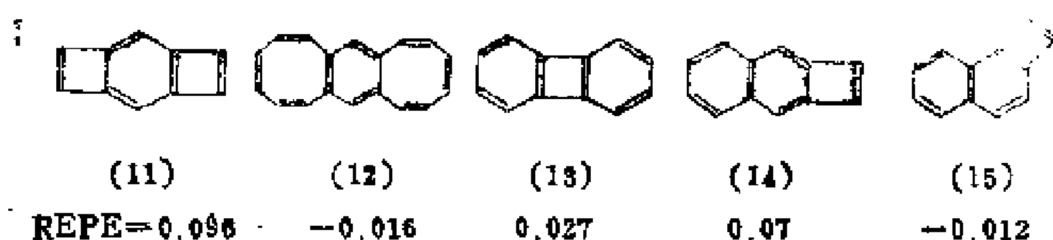
2． 各环为反芳香性的多环共轭体系，其整个分子一般不是芳香性的，总π电子数为4n者是反芳香性的，为（4n＋2）者常是非芳香性的．但有例外，例如丁搭烯（10），微扰法表明它不是芳香性的，虽然它的π电子数为6，符合（4n＋2）条件，但共轭能指标却说明它是反芳香性的．这



(10)

个例子表明：虽然稠合能使各环（环丁二烯）的4n个π电子改变为整个分子（丁搭烯）的（4n＋2）个π电子，却不能改变各环（环丁二烯）独自的反芳香性．可见微扰法按各环为单位判别芳香性是正确的．

3． 芳环和反芳环的相对数目对整个分子芳香性的影响．运用微扰法可以证明：在多环共轭体系中芳环和反芳环共存时，它们各自对体系的稳定和不稳定作用可以大致相互抵销．因此，若反芳环数目多于芳环数目，则整个体系是反芳香性的；若芳环数目多于反芳环数目，则整个体系是芳香性的．例如化合物（11）和（12）均由两个反芳环与一个芳环稠合而成，按照微扰法判断，两个化合物都不是芳香性的，傅相锴计算出它们的共轭能指标分别为－0.096和－0.016，表明两者都是反芳香性的．又如偶苯(13)及其异构体（14）和（15）都是由两个芳环和一个反芳环构成的，它们的共轭



能指标分别为0.027、0.07和−0.012，表明偶苯（13）和化合物（14）是芳香性的，而化合物（15）却是反芳香性的。如果用微扰法处理，则化合物（15）与相应的开链化合物相比仍然是芳香性的。

4．非芳环的影响．这里所说的非芳环应当是指不能按（4n+1）和（4n−1）元环成对划分的奇元环。显然，从前面讨论的微扰法和共轭能指标可以看出，两个非芳环应当表现出反芳香性的效果．例如戊搭烯、庚搭烯、化合物（1）、（3）、（4）、（5）等均由两个非芳环组成，它们都是反芳香性的．

根据上述四条规律，傅相锴总结出一个简单而完整的推广的 Huckel 规则，完全不用计算，直接由结构得出芳香性的判别：

1．多环共轭体系以各组分环为判别芳香性的基本单位，（4n+2）元环为芳香环，4n 元环为反芳香环．对于奇元环应尽可能按（4n+1）和（4n−1）成对划分出共轭双奇元环，这种共轭双奇元环是芳环单位．其余不能按（4n+1）和（4n−1）成对划分的奇元环为非芳环，两个非芳环作为一个反芳环单位．（4n−1）元环的非芳环，其正离子为芳环，负离子为反芳环．（4n+1）元环的非芳环，其正离子为

反芳环，负离子为芳环。注意在划分时使每个碳原子划分的单位数与参与成环的个数相符，不可重划也不可漏划。

2. 整个分子的芳香性主要由芳环、反芳环和非芳环的相对数目来决定。若多环体系按规则1划分出 p 个芳环、 q 个反芳环和 r 个非芳环（这里 p 应包括共轭双奇元环的数目，q 应包括按两个非芳环作为一个反芳环单位的数目，于是分子中最多余下一个非芳环，即 $r=1$ 或 $r=0$），则有：

若 $p>q$，且 $p-q>r$，则分子是芳香性的。

若 $q>p$，则分子是反芳香性的。

若 $(p-q)\leq r$，则分子的总 π 电子数为 $(4n+2)$ 者是芳香性的，为4n者是反芳香性的，为奇数者是非芳香性的。

3. 上述规则原则上也适用于含不使用 d 轨道的第二周期的杂原子的多环共轭体系。

上述三条规则只是粗略的近似。实际上，环的大小对分子结构和芳香性也有影响，如同是反芳环，四元环就比八元环的影响大。稠合位置对分子的稳定性也有影响，如在母体芳香体系 π 键键级越大的位置上稠合上苯环，所得到的化合物的稳定性就越大，而在同一位置上稠合上反芳环时，其结果正相反。

现将用傅相锴的直观判别法和其它方法对一些多环共轭体系芳香性的判别结果列于表 8—2 中。

由表 8—2 可以看出， Hückel 规则在判别多环共轭体系的芳香性时常常是失误的，而推广的 Hückel 规则综合了微扰法、图论法和共轭能指标的判别范围和优点，但却不用进行微扰计算，也不必计算共轭能指标，从而几乎可以完全克服共轭能指标和微扰法各自的缺点和不足。最重要的是这

表8—2 傅相锴法与其它方法对多环共轭体系芳香性判别结果的比较

化合物	判别单元	判别单元的π电子数	判别结果				
			傅相锴法	Huckel规则	微扰法	图论法	REPE指标
芘	各环	6	芳	—	芳	芳	—
	分子	16	芳	失误	—	—	芳
丁搭烯	各环	4	反	—	反	反	—
	分子	6	反	失误	非	—	反
戊搭烯	分子	8	反	反	非	反	反
庚搭烯	分子	12	反	反	非	反	反
辛搭烯	各环	8	反	—	反	反	—
	分子	14	反	失误	非	—	芳
薁	分子	10	芳	芳	芳	芳	芳
(1)	分子	10	反	失误	非	反	反
(3)	分子	6	反	失误	非	反	反
(4)	分子	14	反	失误	非	反	反
(5)	分子	10	反	失误	非	反	反
(6)	分子	8	芳	失误	非	芳	芳
(7)	分子	12	芳	失误	非	芳	芳
(11)	端环	4	反	—	反	反	—
	中心环	6	芳	—	芳	芳	—
	分子	10	反	失误	非	—	反
(12)	端环	8	反	—	反	反	—
	中心环	6	芳	—	芳	芳	—
	分子	18	反	失误	非	—	反
(13)	端环	6	芳	—	芳	芳	—
	中心环	4	反	—	反	反	—
	分子	12	芳	失误	—	—	芳
(14)	6元环	6	芳	—	芳	芳	—
	4元环	4	反	—	反	反	—
	分子	12	芳	失误	芳	—	芳
(15)	6元环	6	芳	—	芳	芳	—
	4元环	4	反	—	反	反	—
	分子	12	芳	失误	芳	—	反

种直观判别法较准确可靠，简单方便，一目了然，易于掌握，适应性很强，对任何类型的多环共轭体系都能做出判别。

最后，须要指出的是：芳香性、反芳香性和非芳香性都是定性的概念，但很多判别法却涉及量的计算，这里似乎有点矛盾。有人认为：定义判据过多造成了混乱，甚至有人建议不再使用"芳香性"一词。实际上，分子越大（包括的环数越多），芳香性或反芳香性越弱，即越接近于非芳香性，而不同方法在判别这些分子的芳香性时就越容易得出不同的结果。

第 九 章

芳香化合物的取代规律

某些类型的烃，包括对于化学有较重大意义的很多体系，它们的性质遵循一个非常简单的模式：而一旦知道了某个给定烃的性质，我们就能计算与之等共轭的任何杂原子体系的性质。让我们还是从研究成对定理开始吧。

一、成 对 定 理

现在我们来介绍下面的三条定理，它们合起来就构成所谓的成对定理。

定理 1　偶交替烃的分子轨道成对出现，轨道能量为 $\alpha \pm E_\mu$，其中α为碳原子的Coulomb积分。

定理 2　若某对分子轨道之一 Φ_μ（能量为 $\alpha + E_\mu$）是

$$\Phi_\mu^+ = \sum_i^{*} a_{\mu i}^{*} \phi_i^{*} + \sum_j^{\circ} a_{\mu j}^{\circ} \phi_j^{\circ} \qquad \text{能量为} \alpha + E_\mu$$

式中ϕ_i^{*} 是星标原子的 p 轨道。而ϕ_j°则是无星标原子的 p 轨道。那么，孪生的分子轨道Φ_μ^-（能量为$\alpha - E_\mu$）是

$$\Phi_\mu^- = \sum_i^{*} a_{\mu i}^{*} \phi_i^{*} - \sum_j^{\circ} a_{\mu j}^{\circ} \phi_j^{\circ} \qquad \text{能量为} \alpha - E_\mu$$

换句话说，对于这两个分子轨道，其原子轨道的系数的绝对

值是相等的，但一组原子轨道的正负号与另一组相反。至于用哪一组原子轨道的系数作标准，那是没有关系的，因为波函数 ψ 与 $-\psi$ 是等价的。

定理3　在奇交替烃中，分子轨道的总数相应地也是奇数个，所有分子轨道除去一个而外，都是以成键轨道与反键轨道成对地出现的。不成对的那个分子轨道 Φ，具有能量 α，限由有星标的一组原子的轨道所组成；例如

$$\Phi_0=\sum_i^{*} a_{0i}^{*}\phi_i^{*} \quad \text{能量为}\alpha$$

这个分子轨道称为非键分子轨道，因为占据该轨道的电子具有能量 α，同它占据游离碳原子 p 轨道的能量一样。当然这个说法只有在使用HMO近似的前提下才会成立。

上述成对定理的一个直接推论是，偶交替烃中半数分子轨道是成键的，半数分子轨道是反键的，成对的两个分子轨道的能量是 $\alpha \pm E_\mu$。由于能量标度的选择可以任意确定能量的零点，为了方便，我们可以采取这样的能标，即把电子占据碳原子2p轨道所具有的能量取作电子能量的零点。这相当于令 Coulomb积分 $\alpha=0$。依照这个能标，成键分子轨道有负的能量，反键分子轨道有正的能量，而非键分子轨道的能量为零。现把这些结论示于图 9—1 中。图(a)以图解的形式示明偶交替烃分子轨道的能量以及 π 电子占据轨道的情况。图(b)示明奇交替烃自由基的相应情况；奇交替烃还能以正离子或负离子的形式存在，所不同于自由基的是在非键分子轨道上少一个电子〔见图(c)〕或多一个电子〔见图(d)〕。

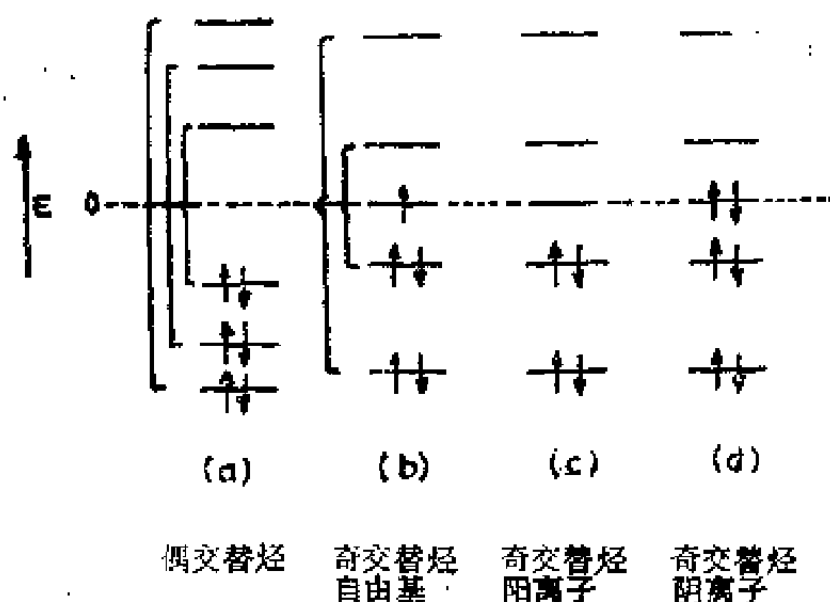


图 9—1　成对定理示意图

二、交替烃的电荷密度和键级

由成对定理所显示的对称关系，导致奇交替烃中电荷密度和键级的一些十分重要而简单的关系。现在介绍下述定理：

定理 4　偶交替烃或奇交替烃自由基中每个碳原子上的电荷密度都等于 1 。

定理 5　偶交替烃或奇交替烃自由基中属于同一组的碳原子间的键级都等于零。

如所已知，奇交替烃除以自由基形式存在外，还能以正离子或负离子的形式存在，离子与自由基的不同仅在于非键轨道上的电子数的不同（见图 9—1）。应用键级和电荷密度的定义以及定理 4 和定理 5 ，立即可以得到奇交替烃离子的电荷密度和键级的下列结果：

定理 6　奇交替烃阴离子中原子 i 上的电荷密度是（1+

a_{0i}^2)；阳离子中原子 i 上的电荷密度是（$1-a_{0i}^2$）；a_{0i}为非键分子轨道在原子 i 上的系数。

定理 7　奇交替烃阴离子中属于同一组的原子 i 与 j 之间的键级是$a_{0i}\ a_{0j}$；而奇交替烃阳离子中对应的键级是$-a_{0i}\ a_{0j}$；a_{0i}和 a_{0j} 分别是非键分子轨道在原子i 与原子j上的系数。

三、非键分子轨道系数的计算

按照常规，必须由解 HMO 方程来求得轨道系数；但非键分子轨道例外。Longuet—Higgins 提出了极为简单的方法来求得非键分子轨道系数。考虑交替烃分子轨道的系数方程

$$a_i^*\ (\alpha-E)+\sum_K a_K^{\circ}\beta_{iK}=0$$

$$a_r^{\circ}(\alpha-E)+\sum_S^{*}a_S^{*}\ \beta_{rS}=0$$

对于非键分子轨道，E=α；于是方程成为

$$\sum_{K\neq i} a_{0K}\beta_{iK}=0$$

但在 HMO 法中，除掉原子i与K为直接键连者外，β_{iK}是假设为零的，故此方程中除了与原子 i 直接键连的原子K所对应的项外，所有其余的项都等于零。若按一般简化假设，相邻碳原子间的共振积分有共同值β，则此方程可进一步简化为

$$\sum_{K}^{\text{键连至i}}\ a_{0K}=0$$

应用此关系式可立刻推算出非键分子轨道的系数，如图 9—2 所示。

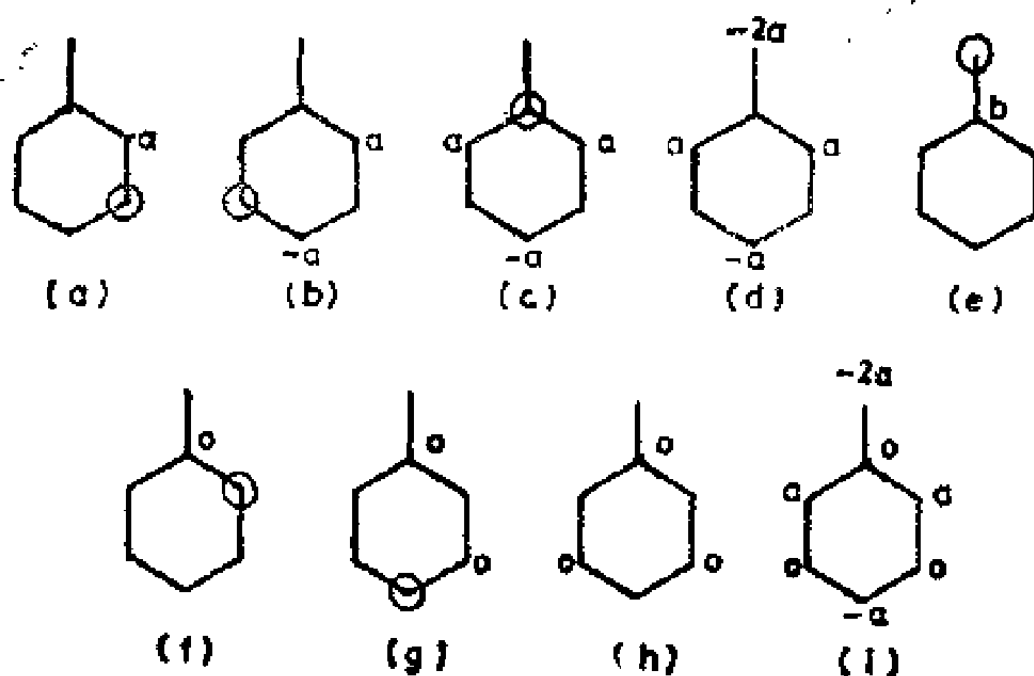


图 9—2　苄基非键分子轨道系数的计算

例 1　苄基。设以 a 表示原子 2 的非键分子轨道系数〔见图 9—2(a)〕。把原子 3 取作此方程中的原子i〔在图 9—2 (a)中画了个小圆圈围着〕.此方程告诉我们相邻于原子 i的诸原子的非键分子轨道系数之和等于零，故在位置4上的系数必等于－a〔见图9—2(b)〕。重复这个过程〔见图9—2(b)至(d)〕，得到原子6的系数必为a以及在亚甲基处是－2a。现在我们又可以从原子 1 始发，照着上面同样的过程再来一遍〔见图 9—2 (e)〕。邻接于原子 7 的原子系数和等于零；由于邻接于原子 7 的唯一原子是原子 1，故原子 1 的系数必为零。依照上面同样的讨论〔见图 9—2 (f)至(h)〕得到原子 3 和 5 的系数也是零。最后全部系数用一个参量 a 表示了出来〔见图 9—2 (i)〕。为了求a，我们把轨道归一化；归一化的条件是非键分子轨道系数的平方和等于 1，即

$$a^2+(-a)^2+a^2+(-2a)^2=7a^2=1$$

于是　　$a=\dfrac{1}{\sqrt{7}}$。

值得注意的是，苄基中的非键分子轨道在所有无星标位置上的系数均等于零，这同成对定理自然是一致的．实际上奇交替烃分子中无星标组的原子，其非键分子轨道系数总是等于零。

例 2　周萘自由基．其非键分子轨道系数的计算示于图9—3中。注意〔图9—3(c)〕中所示明的情况．对此，其

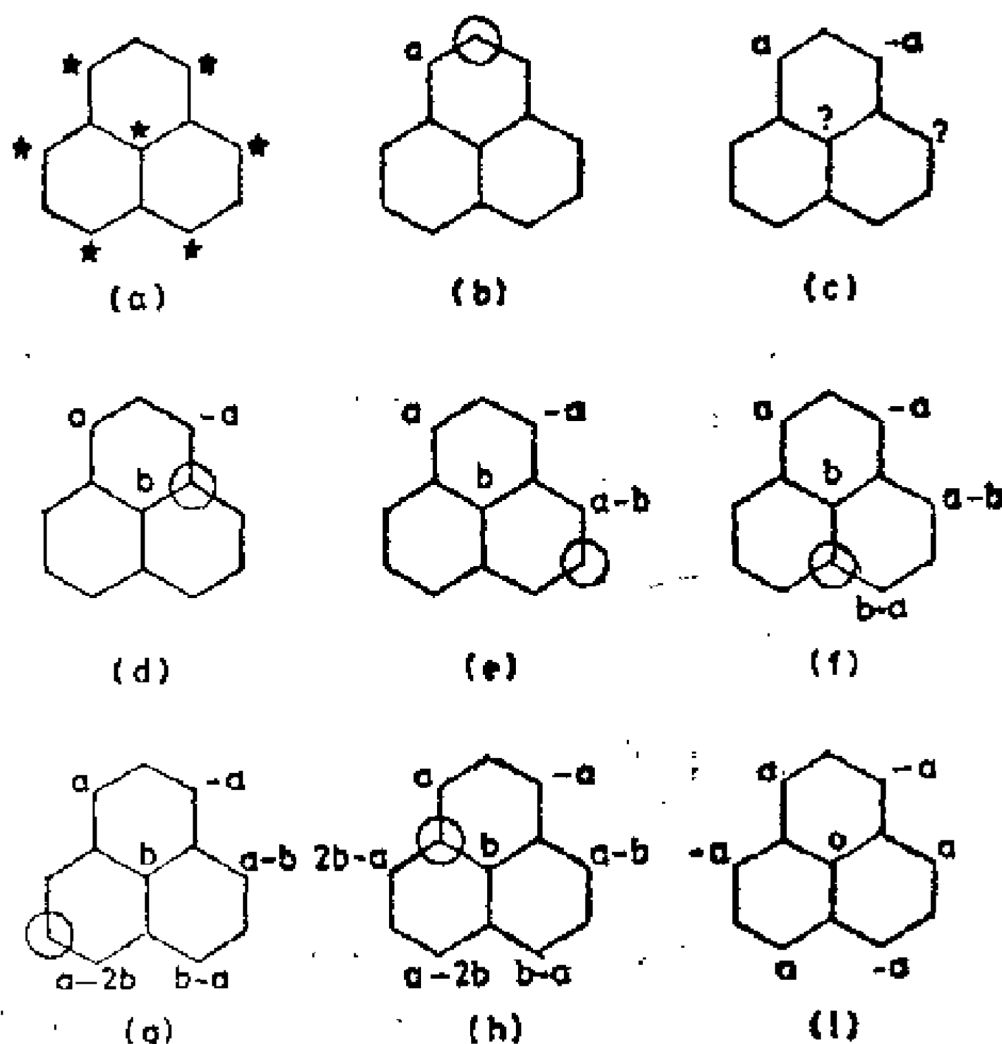


图9—3　周萘基非键分子轨道系数的计算

系数方程含有两个未知量。为解决这个问题，我们引入一个新参量〔见图 9—3 (d)〕，其值在后面的计算中确定〔见图 9—3 (h)〕。对应于图 9—3 (h)，其系数方程成为

$$a+(2b-a)+b=3b=0 \qquad b=0$$

这个一般性方法可以用来确定任何奇交替烃的非键分子轨道系数。人们可以由任何一个选定的位置着手，而其系数方程的解总是唯一的。自然人们可以通过第一个原子的谨慎选择来减少计算上的麻烦。

图 9—3 (i)还指明另一点，即周萘基中心原子的非键分子轨道系数等于零，尽管它也是个星标原子。由于非键分子轨道系数在我们的计算中起着根本性的作用，故用一个专门术语来描述这种情况将是方便的；我们将把奇交替烃中非键分子轨道系数等于零的位置称为不活泼位置，而把非键分子轨道系数不等于零的位置称为活泼位置。奇交替烃中无星标位置必为不活泼位置；而星标位置一般为活泼位置，但在个别情况下也可能为不活泼位置。

四、芳香烃取代反应的活化能

按Wheland的建议，芳香烃取代反应的过渡态可以近似地看作取代基团与芳环的一个碳原子首先连接而将此碳原子由 sp^2 杂化转化为 sp^3 杂化；从而自芳环共轭体系中除去。例如苯在任意一个位置上的取代反应的过渡状态和萘在α及β位置上的取代反应的过渡状态如图 9—4 所示。

在图 9—4 中，X 为取代基团，各数据为所在位置的非键分子轨道系数。随着取代反应之为亲电、游离基或亲核型，

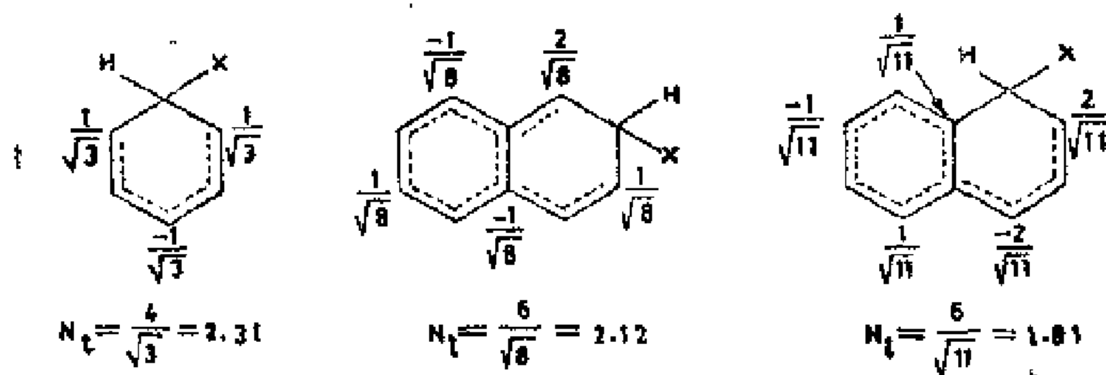


图 9－4　苯和萘的取代反应的过渡态

过渡状态可以相应地为奇交替烃正离子、游离基或负离子，而非键轨道中的电子数可以相应地为 0 、 1 或 2 。由于非键分子轨道的能量与碳原子的2p轨道的能量都同为α，故形成给定类型的过渡状态不管属于离子或基，都需要相等的活化能。同时在形成过渡状态的过程中，碳—氢键由完全键变为部分键所丧失的能量可以粗略地看作由碳—X部分键的形成而增加的能量所补偿，从而取代反应的活化能可以看作仅由于π电子能量的改变，即将非定域的π电子变为定域的σ电子所需要的定域化能。

可以把芳香烃看作甲游基与相当的过渡状态游基相结合而成。这样，就可以根据方程

$$\Delta E=2\sum_{rs}a_{or}a_{os}\beta=2\sum_{rs}a_{or}\beta（因为a_{os}=1）$$

来计算出芳香烃取代反应的活化能。例如苯在任意一个位置上取代反应的活化能为

$$\Delta E_b=2\left(\frac{1}{\sqrt{3}}+\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\beta=\frac{4}{\sqrt{3}}\beta=2.31\beta$$

萘在α及β位取代反应的活化能ΔE_α及ΔE_β分别为

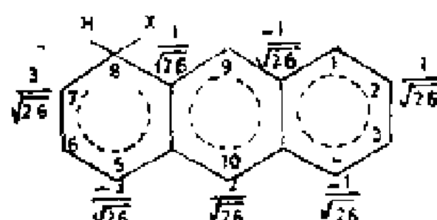
$$\Delta E_\alpha = 2\left(\frac{2}{\sqrt{11}} + \frac{1}{\sqrt{11}}\right)\beta = \frac{6}{\sqrt{11}}\beta = 1.81\beta$$

$$\Delta E_\beta = 2\left(\frac{2}{\sqrt{8}} + \frac{1}{\sqrt{8}}\right)\beta = \frac{6}{\sqrt{8}}\beta = 2.12\beta$$

由此可见，萘的α位取代反应的活化能比 β 位要小，因此，萘的α位比β位活泼。

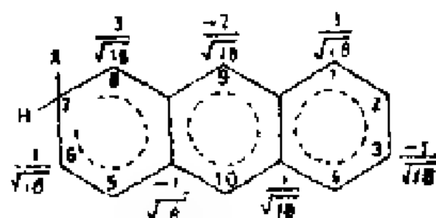
用同样的方法可以求得蒽、菲和其它芳香烃在各个位置上取代反应的活化能。

蒽在各个位置上取代反应的过渡态如图 9 — 5 所示：



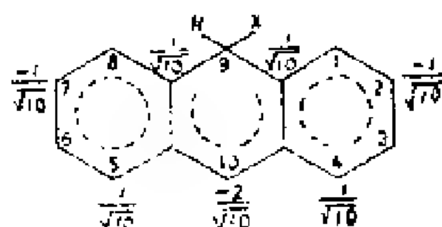
第 1,4,5,8 位

$$E_\alpha = 2\left(\frac{3}{\sqrt{26}} + \frac{1}{\sqrt{26}}\right)\beta = \frac{8}{\sqrt{26}}\beta = 1.57\beta$$



第 2,3,6,7 位

$$E_\beta = 2\left(\frac{3}{\sqrt{18}} + \frac{1}{\sqrt{18}}\right)\beta = \frac{8}{\sqrt{18}}\beta = 1.89\beta$$



第 9,10 位

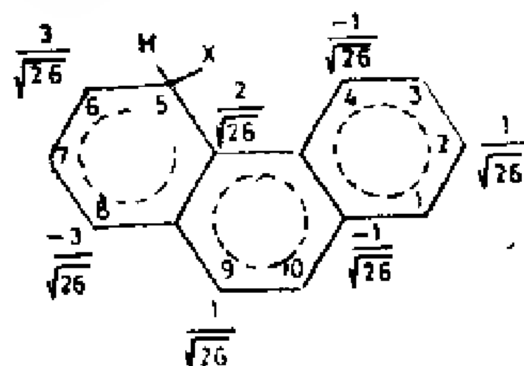
$$E_\gamma = 2\left(\frac{1}{\sqrt{10}} + \frac{1}{\sqrt{10}}\right)\beta = \frac{4}{\sqrt{10}}\beta = 1.26\beta$$

图 9 — 5　蒽在各个位置上取代反应的过渡态

由图 9 — 5 可见，蒽在各个位置上取代反应的活化能为第 9，10位最小，第 1，4，5，8 位次之，第 2，3，6，7 位最

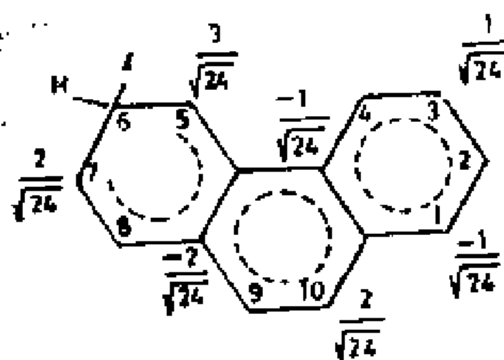
大；故第9，10位最活泼，第1，4，5，8位次之，第2，3，6，7位最不活泼。

菲在各个位置上取代反应的过渡态如图9—6所示：



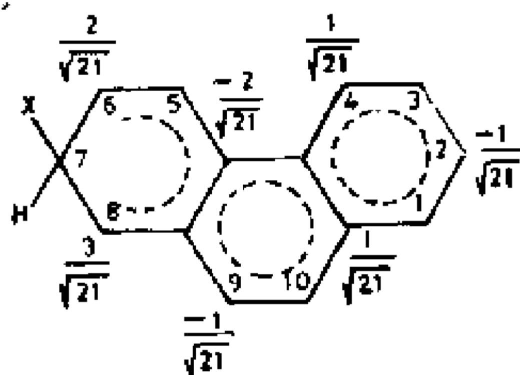
$$E_{4,5}=2\left(\frac{3}{\sqrt{26}}+\frac{2}{\sqrt{26}}\right)\beta$$

$$=\frac{10}{\sqrt{26}}\beta=1.96\beta$$



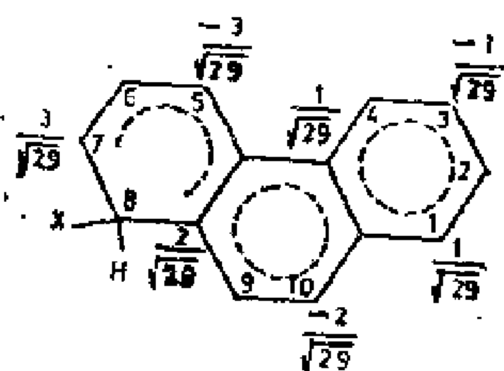
$$E_{3,6}=2\left(\frac{3}{\sqrt{24}}+\frac{2}{\sqrt{24}}\right)\beta$$

$$=\frac{10}{\sqrt{24}}\beta=2.04\beta$$



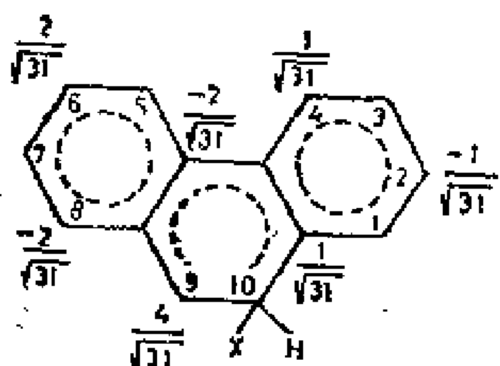
$$E_{2,7}=2\left(\frac{3}{\sqrt{21}}+\frac{2}{\sqrt{21}}\right)\beta$$

$$=\frac{10}{\sqrt{21}}\beta=2.18\beta$$



$$E_{1,8}=2\left(\frac{3}{\sqrt{29}}+\frac{2}{\sqrt{29}}\right)\beta$$

$$=\frac{10}{\sqrt{29}}\beta=1.86\beta$$



$$E_{9,10}=2\left(\frac{4}{\sqrt{31}}+\frac{1}{\sqrt{31}}\right)\beta$$

$$=\frac{10}{\sqrt{31}}\beta=1.80\beta$$

图 9 — 6　菲在各个位置上取代反应的过渡态

由图 9 — 6 可见，菲在各个位置上取代反应的活化能大小的顺序为：

$$E_{2,7}>E_{3,6}>E_{4,5}>E_{1,8}>E_{9,10}$$

故 9，10位最活泼，1,8位次之，4,5位更次之，3,6位再更次之，而2,7位最不活泼。

以下列出用这个方法所计算得的一些芳香烃在取代反应中的以 β为单位的活化能。

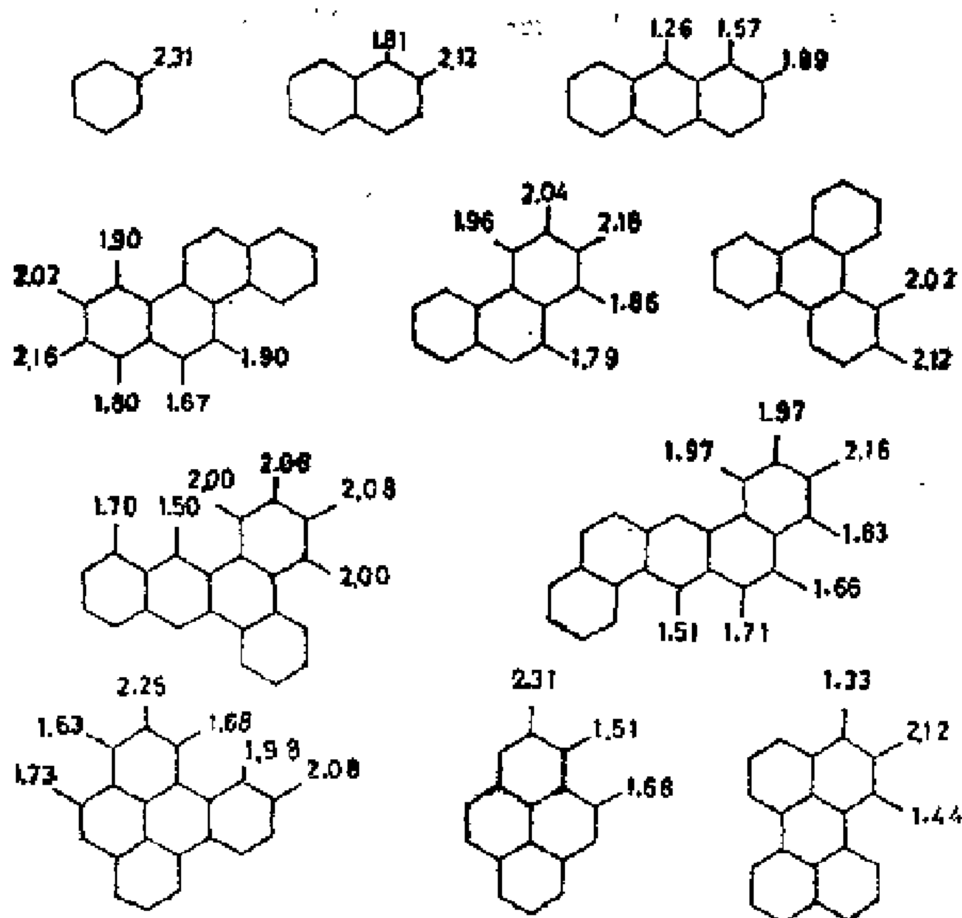


图 9 — 7　芳香烃各位置上取代反应的活化能

在图 9 — 7 中，Kekule式中的双键被略去，各活化能数值均以 β 为单位。

不同的芳香烃的取代反应的相对速率，还不曾进行过系统的研究。但是，根据以上计算值所做的预测和已有实验数据，在大多数情况下都具有一致的定性顺序。而且，在某些情况下的不一致可以合理地归结为空间阻碍。这种计算是具有显著的实际意义的；因为多核芳烃的取代反应的定位问题直到现在还缺乏其它的理论指导。

五、取代反应的活化能与自由价的关系

芳香烃取代反应的过渡状态可分解为一个甲游基和一个多烯游基，而二者相互结合时，只利用了一个分子轨道。在此情况下，方程

$$\Delta E = 2\sum_{rs} a_{0r} a_{0s} \beta$$

中的a_{0r}, a_{0s}即直接代表π健键级。同时，甲游基是与多烯游基两端的碳原子连接的，故上式中的$\sum_{rs} a_{0r} a_{0s}$直接代表芳烃中被取代碳原子的π成键度N_r^π，从而由上式和自由价的定义式$F_r = N_{max}^\pi - N_r^\pi$可以导出：

$$\Delta E = 2\sum_{rs} a_{0r} a_{0s} \beta = 2\beta \cdot N_r^\pi$$

$$= 2\beta(N_{max}^\pi - F_r) = 2\beta(1.732 - F_r)$$

因而 $$F_r = 1.732 - \frac{\Delta E}{2}$$

式中的ΔE即取代反应的活化能。由此可以得出这样的结论：在求出活化能ΔE之后，即可方便地求出被取代碳原子的自由价；若自由价F_r愈高，则活化能ΔE就愈低。在表8—1中列出若干芳香烃在一定位置的取代反应的活化能计算值和用两种不同方法计算的同一位置的自由价数值[39]。

表9—1很好地印证了上述结论。由表9—1可以看出：由活化能计算出的自由价比用Hückel法计算出的自由价要偏高一些，但是二者基本上是平行的。活化能数值与自由价之间的确存在着良好的线性关系。活化能数值愈低，取代反

表9—1　芳香烃取代反应的活化能和自由价

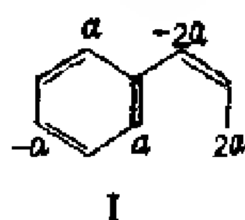
化合物结构	取代位置	活化能的计算值(β)	自由价	
			由活化能计算值	用Huckel法计算值
	任意	2.31	0.577	0.399
	α	1.81	0.827	0.453
	β	2.12	0.672	0.404
	α	1.57	0.947	0.459
	β	1.89	0.787	0.409
	γ	1.26	1.102	0.520
	1	1.86	0.802	0.450
	2	2.18	0.642	0.402
	3	2.04	0.712	0.408
	4	1.96	0.752	0.441
	10	1.80	0.832	0.451
	3	1.98	0.742	0.407
	10	1.35	1.057	0.514
	2	1.68	0.892	0.452
	3	1.51	0.977	0.469
	4	2.31	0.577	0.394

应愈易进行。大量的亲电取代反应的相对速度数据很好地证明了表9—1的数值。已有的亲核取代反应的数据较少。人们对于一些芳烃的自由基取代反应的研究也证明自由价与相对活性之间存在线性关系。

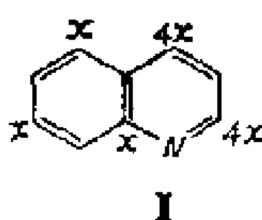
六、杂环化合物与取代芳烃的电子密度分布

杂环化合物与取代芳烃电子密度的分布问题可以简化为以杂原子代换偶数和奇数交替烃中的一个碳原子的问题。根据前面所阐述的原理，可以导出以下的规律：

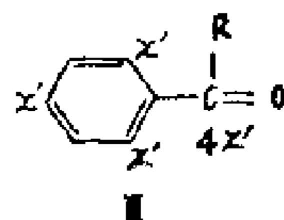
1. 引入杂原子于偶数交替烃的星标位置，则在非星标位置产生较大的正电荷，而在星标位置产生较小的正电荷。这一规律可用以说明杂环化合物或带—C基团（如羰基及硝基等）的芳香族化合物分子中的电子密度的分布问题，现以α-喹啉及苯基酮为例，可以表示如下：



Ⅰ



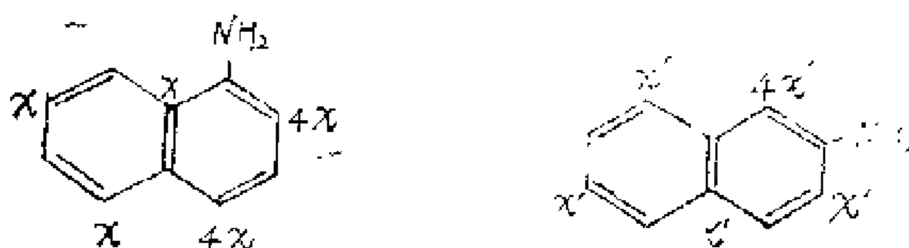
Ⅱ



Ⅲ

将α-喹啉分子中的氮原子移去，则剩下一苯基代烯丙基游基。后者的非键分子轨道中，各组成原子的原子轨道系数如Ⅰ所示。氮原子重新钳合以后，因为电负性的不同而引起的α-喹啉分子中正电荷相对密度的分布情况应如Ⅱ式所示。同样，苯基酮分子中正电荷相对密度的分布情况应如Ⅲ所示。Ⅱ及Ⅲ式中，X及X′表示一定的电荷数值。

2. 引入杂原子于奇数交替烃的星标位置，则增加其余星标位置的负电荷（相当子 p—π 共轭效应）并降低非星标位置的负电荷（相当子吸电诱导效应）。前者的效果较大。+C基团（如氨基及烷氧基等）在芳核上所引起的电子密度分布的改变，可根据这一规律做出半定量的预测。取代偶数交替烃可以看作和奇数交替烃负离子是异素等共轭的。其中杂原子处于星标位置。例如在α及β萘胺分子中，由于氨基所引起的在各个位置的负电荷的相对大小如下所示：

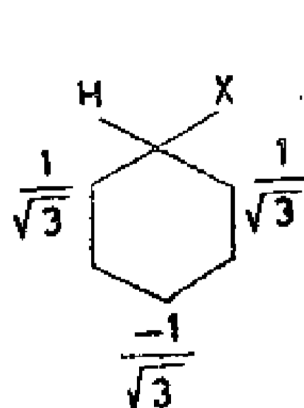


3. ±C基团（如苯基及乙烯基等）与偶数交替烃连接后，仍然形成另一种偶数交替烃。故这一过程并不引起电子密度分布的改变。但这类基团所引起的各个位置的自由价的改变将影响到这些位置取代反应的活化能。关于这个问题以下还要涉及。

根据分子轨道法所预测的取代芳香烃与杂环化合物分子电子密度的分布与根据古典电子理论预测的结果在定性上是一致的；但分子轨道法容许对相对电子密度做定量的预测。

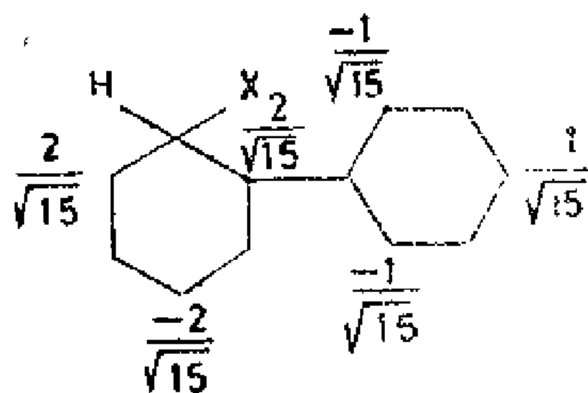
七、芳香环上的取代基对共轭体系能量的影响

在取代反应中，芳香环上原有的取代基对于邻近共轭体



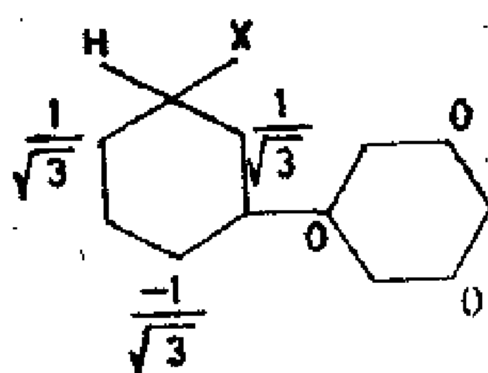
$N_t = 2.31$

(a)



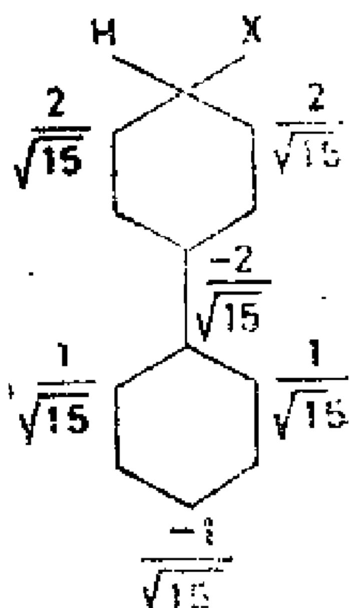
$N_t = 2.07$

(b)



$N_t = 2.31$

(c)



$N_t = 2.07$

(d)

图 9—8　苯与联苯取代反应的过渡态

系的稳定效果，是决定反应在各个方面的相对速度的重要因素之一，为了明确芳香环上±C 取代基团的这种效应，可以比较苯与联苯的取代反应的过渡状态。

当联苯在间位（不活泼位置）发生取代反应时过渡状态中母体苯环上的非键分子轨道中各原子轨道的系数并未改变。因而反应的活化能也没有改变。但当联苯在邻位或对位（活泼位置）发生取代反应时，则由于取代基苯基的存在，母体苯环上的这种系数减小了，因而活化能也相应降低。故联苯易于在邻对位（活泼位置）发生取代反应。很明显，这种效应，在亲电、亲核与自由基的取代反应中都是一样的。因为三者的差别仅在于非键分子轨道中电子数目的不同。

把这种概念推广到+C 或-C 取代基时，还应该考虑到引入杂原子的影响。可以认为这两类基团对取代反应活化能的影响是等共轭的±C 取代基的效应与取代基中杂原子上π电子密度的改变而引起的效应的总和。

设相似的等共轭体系中起始状态与过渡状态的能量差为ΔE_π，含杂原子的体系的相应的能量差为$\Delta E'_\pi$，则此二种能量之间的关系为：

$$\Delta E'_\pi = \Delta E_\pi + \sum_r (q_r - 1)\alpha_r$$

式中q_r是过渡状态中原子 r 上的π电子密度，α_r是它的Coulomb项。为简便计，可以只考虑总和项中相当于杂原子的一项，因其α_r的绝对值较大。

由上式可以明了：一种-C 基团如羰基等，当它连接在偶数交替烃和奇数交替烃自由基的任何位置或奇数交替烃离

子的不活泼位置时，它的效应和等共轭的 ±C 基团的效应相同，因为此时$q_r = 1$。此外，若过渡状态中，取代基连接位置的电荷密度增加，则取代基将比等共轭的 ±C 基团表现出更大的稳定效果。例如，连接在过渡状态活泼位置的 −C 取代基，在亲核取代反应中，比等共轭的 ±C 基团具有更强的邻、对位指向效能。这说明了为什么对硝基氯苯比对氯苯乙烯的氯原子更易被亲核基团所取代。

在亲电取代反应中，就起始状态的电荷分布看来，−C 基团具有使邻、对位钝化的效果；就过渡状态的能量看来，−C 基团的指向作用是一个更为复杂的问题。在此情况下，首先应考察过渡状态的具体结构。Dewar 认为芳烃取代反应的过渡状态，实际上具有介于起始状态与Wheland模型（即上面所列举的过渡状态图象）之间的形象。如过渡状态在结构上接近起始状态，那么由取代基所决定的电荷在起始状态的分布将成为影响指向的主导因素，若过渡状态的结构接近Wheland模型，则必须比较两种因素的相对大小。亦即，是 −C基团的起源于等共轭的 ±C基团的邻、对位指向效应占居主导呢？还是因电荷分布而产生的相反的指向效应占居主导？例如对硝基苯基或酰化乙烯基（−CH=CH−COR）都具有邻、对位的定向效果。许多实验结果表明，在一定的条件下，由等共轭的 ±C 基团所决定的各个位置的活性的差别，可以超过由杂原子所决定的电荷分布所致的钝化效能而成为影响定向效应的主导因素。

关于 +C 基团的影响可以用类似的原理和方法进行讨论，在此不做赘述。

值得提出的是，分子轨道法并不涉及分子的动能，而仅

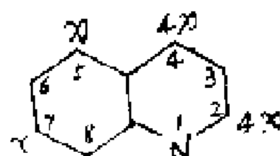
仅考虑分子的位能。但是决定化学反应的平衡与速度的不仅有分子的位能，而且还有分子的动能。因此，决定于大量分子间的相互作用的化学性质，单凭电子理论是不能十全十美地解释清楚的。在解决具体问题时，必须把电子理论与有机合成、反应动力学、化学热力学和溶剂化效应等理论知识结合起来，进行综合分析，才可望取得圆满的成功。

最后，我们以喹啉的硝化反应作为综合分析的实例来结束本章的讨论。

喹啉在取代反应中的定位因素比较复杂，如果用分子图的方法（即所谓静态理论）来判断它的取代定位规律，则将得出错误的结论。现在我们运用本章的理论来对它进行综合分析。

1． 母体的定位效应．喹啉的等共轭的母体是萘。前已述及，萘的α位的活化能ΔE_α为1.81β，而β位的活化能ΔE_β为2.12β，ΔE_α比ΔE^β小得多，这就是为什么优先在萘的α位发生攻击的原因。这种α优势将被带到喹啉分子中来，使α位取代获胜。这就是喹啉的母体的定位效应。

2． 氮原子的定位效应．前已述及，当引入杂原子于偶数交替烃的星标位置时，则在非星标位置产生较大的正电荷，而在星标位置产生较小的正电荷。于是，在氮原子的影响下，喹啉的电子密度分布如下式所示：



式中x为微量正电荷。由上式可见，第2,4位带较多正电荷，

在亲电取代反应中被严重钝化。而第5,7位也带微量正电荷，被轻度钝化。这就是氮原子的定位效应。

3. 把母体的定位效应和氮原子的定位效应综合起来看，母体的定位效应常常是起主导作用的。第4,5,8位都占α优势，但4位被严重钝化，5位被轻度钝化，而只有8位未被钝化。故在硝化反应中按理应该是8-硝基喹啉的产率最高，5-硝基喹啉的产率第二高，3,6位虽未被钝化，但由于处在β位，未占α优势，故产率极低。而2,7位既在β位，又被钝化，故几乎无产物生成。

4. 硝化反应是在浓H_2SO_4中进行的，此时，喹啉中的氮原子必定是完全质子化了的；结果带正电荷的基团$\geqslant\overset{+}{N}H$将被溶剂分子和配位阴离子所包围，所以在空间上阻碍了对第8位的攻击。因此，第8位相对于第5位的优势已被大大削减。故喹啉在硝化反应中，5位和8位竞争的结果是势均力敌，平分秋色。因此，5-硝基喹啉和8-硝基喹啉的产率基本上是相同的。上述分析结论和实验结果是完全一致的。

第 十 章

分子轨道对称性守恒原理

化学反应要涉及到爬越能垒．在爬越能垒时，起反应的分子要寻找最容易通过的途径：一条是能量低的途径，以避免攀登任何高于所需要的能垒；另一条是宽敞的途径，以避免原子排列时遇到不必要的障碍．当反应进行时，原子间的键合就发生变化，由反应物中的键合变为生成物中的键合．键合是一个稳定的因素，键合得越强，体系就越稳定．如果一个反应遵循最容易的途径，那么它必定是以反应进行时维持最多的键合方式进行的．众所周知，键是轨道交互重迭的结果．而交互重迭要求不同轨道的部分占有同一个空间，并且它们必须是同相位的．

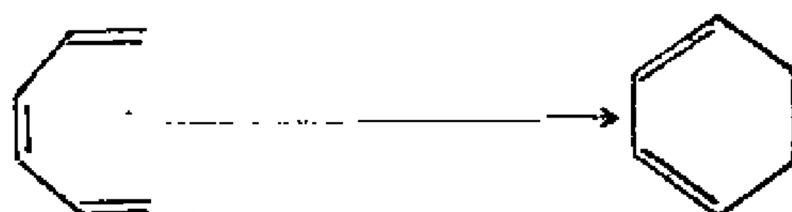
这种思路看来非常简单，但是“反应过程受轨道对称性的控制”这个中心思想却是创造性的，它在化学理论中真正迈出了一大步．这一理论有好些人参与它的发展，其中有日本的福井谦一，英国的 H.C.Longuet—Higgins．但是真正使分子轨道对称性守恒原理取得重大突破的主要还是由于在美国哈佛大学工作的 Woodward和Hoffmann 在1965年以来发表的一系列文章和著作[40]．

分子轨道对称性守恒原理是在协同反应中观察到的，协同反应是指这样一些反应，即其中几个键的形成或破坏是同

时发生的。最重要的协同反应有电环化反应、环加成反应和 σ 键迁移反应等。我们将首先结合电环化反应来阐明分子轨道对称性守恒原理的基本内容。

一、直链共轭烯烃电环化反应的经验规律

在加热或光照的影响下，一个共轭的多烯烃能发生异构化而形成一个环状的化合物，使原来共轭体系中的两个末端碳原子之间生成一个单键；这时消失一根 π 键，余下的键迁移了位置。例如，1，3，5-己三烯生成 1，3-环己二烯：



1，3，5-己三烯　　　　1，3-环己二烯

逆过程也能发生：断裂一根 σ 单键，一个环状化合物变成一个开链的多烯烃。例如环丁烯转变成1，3-丁二烯。



环丁烯　　　　1，3-丁二烯

Woodward和Hoffmann 把这种相互转变称为电环化反应。

这种电环化反应具有明显的空间定向选择性，以带有取代基 R的丁二烯衍生物为例，它的顺式结构的分子，在一般

加热的条件下，分子中共轭体系两端碳原子的2p轨道各自围绕本身在共轭体系内的碳—碳σ键轴沿着同一方向旋转90°角，即发生所谓顺旋反应而形成环状化合物；而在光照的条件下，则分子中共轭体系两端碳原子的2p轨道各自沿着相反的方向旋转90°角，即发生所谓对旋反应，产生另一种环状的立体异构物，详见图10—1。

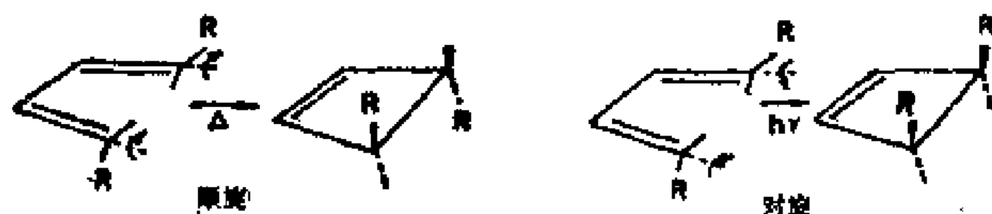


图10—1　丁二烯衍生物在不同条件下的电环化反应

但是，对于己三烯一类分子的电环化反应来说，实验进程恰好相反，在加热条件下得对旋产物，在光照条件下得顺旋产物。共轭多烯烃的电子结构特征是大π键的存在，实验总结了大π键中所含的π电子数与实验条件的关系，概括如表10—1所示。

表10—1 大π键的电子数与实验条件的关系

π电子数	加热（Δ）	光照（hv）
4n	顺旋	对旋
4n+2	对旋	顺旋

表10—1中n代表0，1，2，3……等正整数。上述关系不仅对偶数碳原子的共轭烯烃分子适用，对奇数碳原子的共轭烯烃分子，如含有4n个（n=1）π电子的丙烯基负离子和含有（4n+2）个（n=1）π电子的戊二烯负离子等也都适用。

如何用分子轨道理论来解释这类反应的规律呢？

二、芳香过渡态理论[41]

如以共轭体系直链分子的端点碳原子作为原点，将直链上的其它碳原子在共轭平面中扭转，其结果恰好使另一端点的碳原子转动180°，则对于丁二烯，将具有图10—2的图象。如以这种图象形成环丁二烯，计算它的π电子能级，和真实的环丁二烯的π电子能级相比，区别如图10—3所示。计算Möbius结构能级时，两个邻近原子的p_z轨道作用能仍当作β，和没有扭转时的真实结构中的一样，只是第一个碳原子与最末一个碳原子的作用能为−β，和没有扭转的两相邻碳原子间的作用能为β的不同。在基态时，Möbius结构的π电子能量（$4\sqrt{2}\beta$）比真实结构的π电子能量（4β）为低（因为β为负值）。

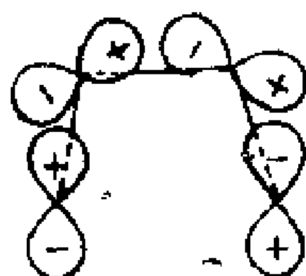
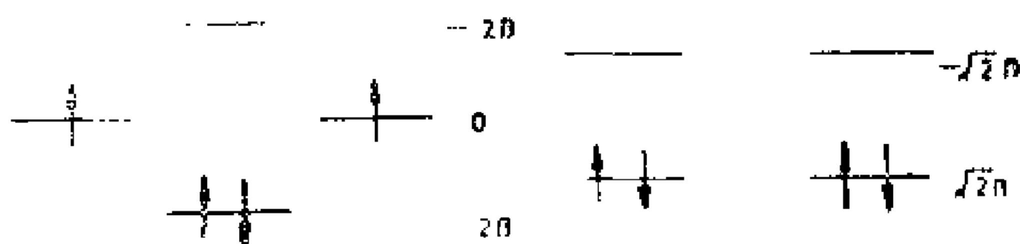


图10—2　丁二烯的Möbius结构图



（1）真实结构　　　（2）Möbius结构

图10—3　环丁二烯的能级

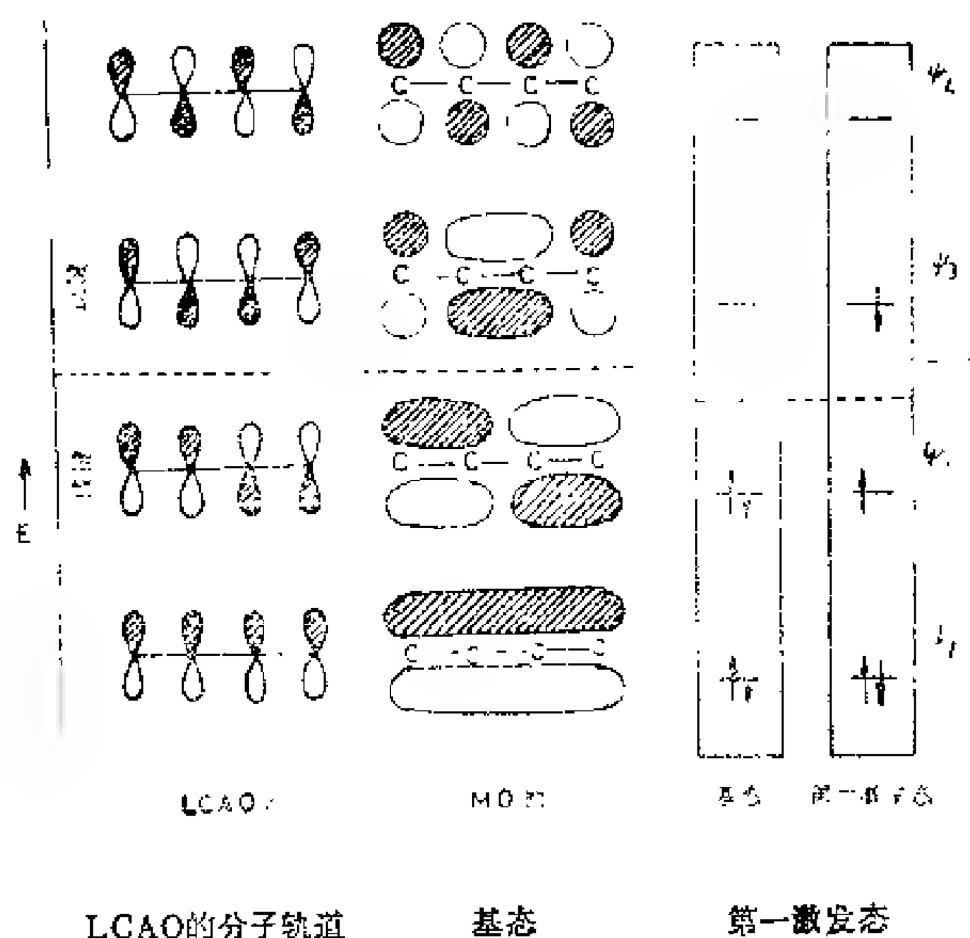
芳香过渡态理论认为：当含4n(n=1)个π电子的丁二烯电环化生成环丁烯时，顺旋的过渡态类似于环丁二烯的Möbius结

构，称为 Möbius 芳香体系，其π电子能量较低；而对旋的过渡态则类似于环丁二烯的真实结构，按照Hückel规则，含4n(n=1)个π电子的单环共轭体系属于反芳香体系，称为Hückel 反芳香体系，其π电子能量较高。因此，从能量比较得出结论，丁二烯电环化生成环丁烯，加热得顺旋产物。同理，当含〔4n(n=1)+2〕个π电子的己三烯电环化生成环己二烯时，顺旋的过渡态为 Möbius 反芳香体系，其π电子能量较高；而对旋的过渡态为 Hückel芳香体系，其π电子能量较低，故己三烯电环化生成环己二烯，加热得对旋产物。上述结论与实验结果是一致的。由此可以得出一个在基态下普遍适用的规则：在电环化及其逆反应中，凡是含有(4n+2)个π电子的共轭体系，在加热条件下按 Hückel 芳香过渡态进行对旋反应，能量最有利，故最容易发生；凡是含有4n个π电子的共轭体系，在加热条件下按 Möbius 芳香过渡态进行顺旋反应，能量也最有利，故也最容易发生。这就是芳香过渡态理论的基本内容。这里须说明的是：该理论所提出的 Möbius过渡态结构是否真实存在，尚未经实验证实；同时，对于光照反应的实验结果，芳香过渡态理论也未能给出满意的解释。

三、前线轨道理论

在直链共轭烯烃的电环化反应中，参与化学键的断裂和形成的一般是具有最高能量的已被电子占据的分子轨道和具有最低能量的空着的分子轨道。前者通常被简称为最高占据分子轨道，并常用HOMO来代表(取自英文Highest Occupied Molecular Orbital)。这个轨道中的电子是这个分子的

“价”电子：它（们）的能量最高，被束缚得最不牢固，故在反应时最容易被推动。因此，HOMO 能级的高低是该分子电离势的量度。后者通常被简称为最低空缺分子轨道，并常用LUMO或LEMO来代表〔取自英文Lowest Unoccupied (Empty) Moleculiar Orbital〕。这个轨道在化学反应中最容易接受电子，故 LUMO 能级的高低是该分子电子亲合势的量度。在化学反应中，这两种分子轨道好比是两国交兵作战的前沿阵地一样，故福井谦一把它们形象地称为前线轨道或前沿轨道。例如丁二烯的前线轨道如图10—4 所示。



LCAO的分子轨道　　　基态　　　　第一激发态

图10—4　丁二烯分子的前线轨道

前线轨道理论从反应物分子的前线轨道着手进行分析，以便预测在给定的条件下反应进行的方式。例如丁二烯的π电子分子轨道如图10—5(a)所示，它的最高占据轨道（HOMO）是ψ_2，因此在这种基态下发生闭环反应，只能使分子两端碳原子的2p轨道按顺旋方式反应才能得到最合适的重迭，即两个2p轨道以相同符号(即同相位)的部分相互重迭而成键，如图10—5(b)所示：

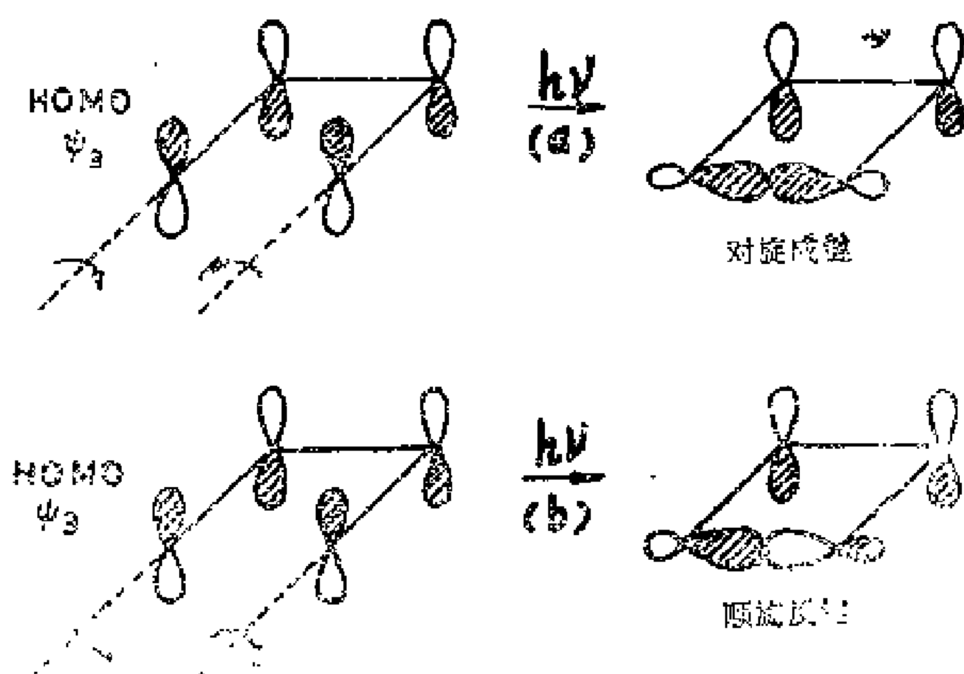


图10—5　丁二烯热环化反应生成环丁烯

若发生对旋闭环，则两个2p轨道以不同符号（即反相位）的部分相互重迭，构成具有节平面的反键分子轨道，使体系的能量升高，故反应不能进行。这就是在一般加热条件下丁二烯的电环化反应按顺旋方式进行的原因。在光照条件下，由于π电子吸收了足够的能量被激发到ψ_3轨道上去，这时最高占据轨道（HOMO）就是ψ_3。按ψ_3轨道两端碳原子2p轨道的

正负瓣（即相位）的分布情况，只能按对旋方式闭环才能以相同符号（即相位）的瓣相互重迭而成键，如图10—6(a)所示。若发生顺旋闭环，则将使反相位的两瓣在一起，这时是反键的，相互排斥的，如图10—6(b)所示。

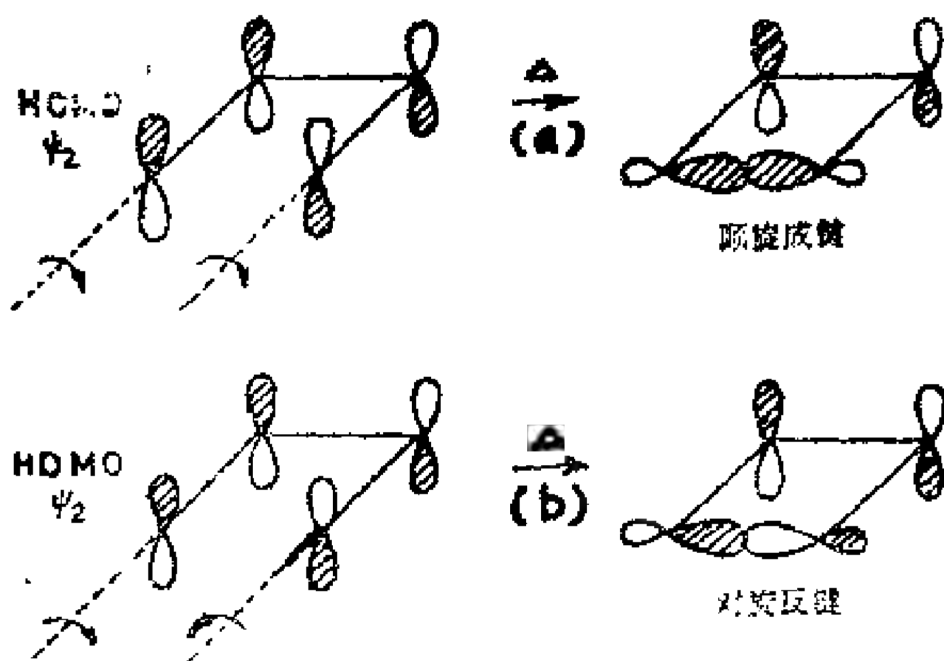


图10－6　丁二烯光环化反应生成环丁烯

用同样的方法可以分析其它直链共轭烯烃的电环化反应进行的方式。这就是前线轨道理论的基本内容．利用前线轨道理论的图象能说明化学反应的许多经验规律，优点是简单直观，特别是对初学者来说，是很容易学习和掌握的．但在实际反应中，所有的π电子的能级几乎都要发生一些变化，而前线轨道理论把这些π电子分为内层和外层，只考虑外层即最高能量的π电子（即所谓“价”电子）的变化情况，忽略内层即低能量的π电子的变化情况（尽管变化较小），显

然是不够全面的。但是我们不能用"金要足赤，人要完人"的思想去苛求它。实际上，前线轨道理论不愧是分子轨道理论中的一个杰出的方法和得力的工具，我们在下一章中将详细介绍它在有机化学中的应用。

四、能级相关理论

能级相关理论是应用反应前后分子轨道能级相互关系的图象（即所谓能级相关图）来判断在给定的条件下反应可能进行的方式。众所周知，原子轨道和分子轨道除了以数学的形式用波函数表示外，还可用更形象化的几何图形来表示，这样能把轨道的重要特征之一——对称性明显地表现出来。例如丁二烯，我们可以找到几种对称元素，并利用这些对称元素把参加反应的π型分子轨道进行分类。第一，对称元素镜面m_1，它垂直于丁二烯的碳原子骨架，并把后者分成对等的两半。第二，对称元素镜面m_2，为包含碳原子骨架的共轭平面。第三，另一对称元素是通过m_1与m_2两平面交线的旋转轴C_2。仔细分析旋转轴C_2的特性就会发现：当丁二烯分子绕旋转轴C_2旋转180°时，和原地不动是等同的（各碳原子和各氢原子都是全同粒子，因而是不可区分的），即所谓恢复原样。这就是说，当丁二烯分子绕旋转轴C_2每旋转一周（即360°）就会有两次机会互相是等同的。故旋转轴C_2通常被称为二重旋转轴或简称为二重轴。丁二烯分子的三个对称元素如图10—7所示。m_1和C_2这两个对称元素平分反应过程中起变化的化学键，因此可将丁二烯的分子轨道按正负瓣的变化情况分为对称和反对称两类。

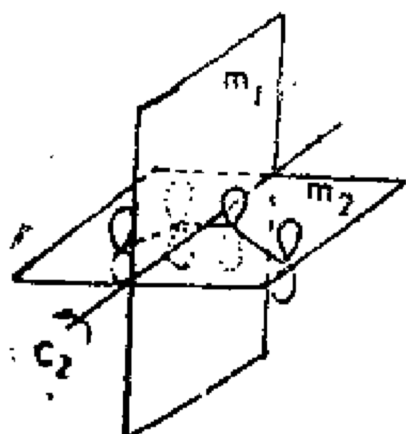
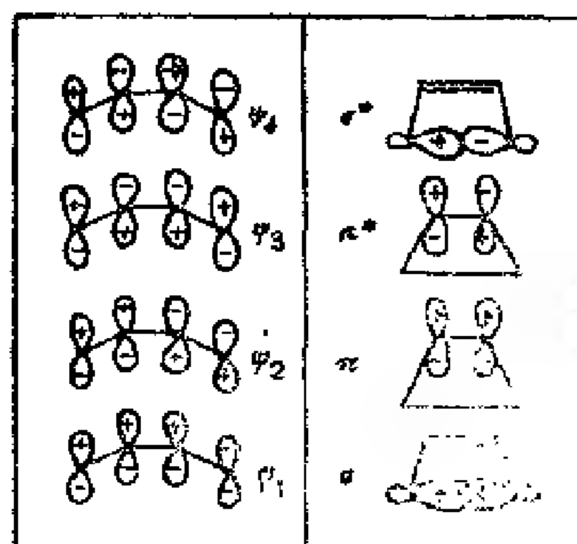


图10—7　丁二烯分子的对称元素

不仅反应物如丁二烯的分子轨道具有对称性，而且产物如环丁烯的分子轨道也有一定的对称性．我们规定反应物和产物分子轨道对称性必须用同一对称元素来进行分类，这就要求该对称元素必须在整个反应过程中始终保持有效．例如在丁二烯进行顺旋闭环的反应中，只有二重旋转轴C_2始终保持有效，当丁二烯分子两端碳原子的2p轨道旋转某一角度而形成过渡态时，还具备着对二重轴C_2的对称性，此时，对镜面m_1就不具有对称性了（既不呈现对称，也不呈现反对称，而是非对称），故丁二烯在顺旋闭环反应中，应以对称元素C_2来对分子轨道进行分类．在对反应物和产物分子轨道的对称性进行分类时，只要参与旧键的断开和新键的形成的那些分子轨道，而碳原子骨架上的σ键由于在整个反应过程中基本上不起变化，故与它们有关的分子轨道可不加以考虑。至于取代基，如烷基等，若基本上不影响那些参与变化的分子轨道的能级的话，也可排除在外。这样，我们就能给出两种反应方式的能级相关图，如图10—8所示。在图10—8中，以S〔来自英文Symmetric (al)〕表示对称，以A（来自英文antisymmetric）表示反对称。丁二烯参与变化的有四个大π键分子轨道ψ_1、ψ_2、ψ_3、ψ_4，而环丁烯新形成键的分子轨道有σ、π、π*、σ*。根据大量实验材料对分子轨道的对称性所进行的分析，可以得出这样的结论，即反应物的分子轨道必须以对称性守恒的方式转化为产物的分子轨道，就



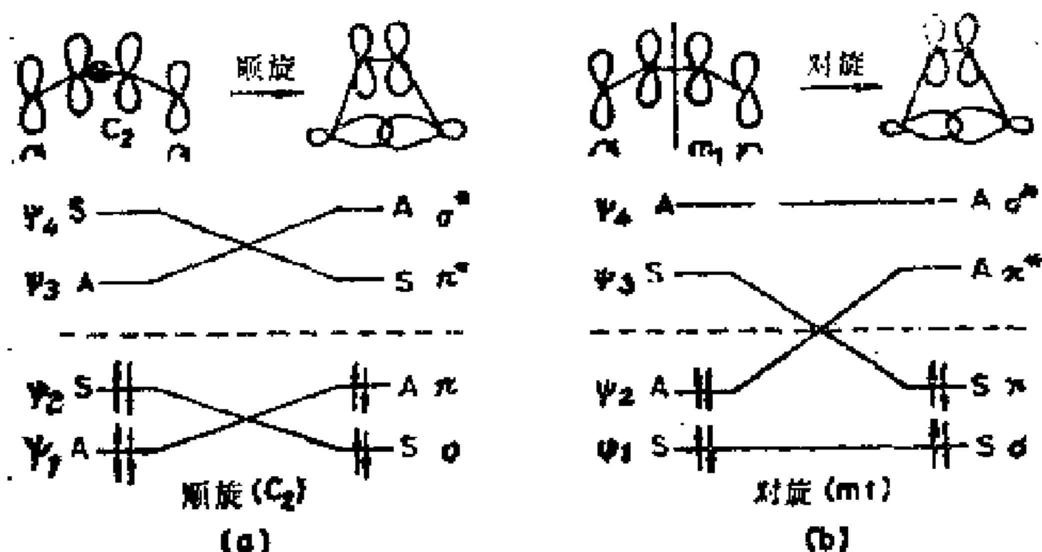


图10—8　丁二烯电环化反应的能级相关图

是说，相关图中反应物和产物的分子轨道的能级间的连线方式必须是 SS 相连或 AA 相连，而绝不允许 SA 相连或AS相连。同时，相连的分子轨道能级要尽可能接近。量子化学指出，两条同样是 SS 连线（或同样是 AA 连线）不能互相

交叉，这叫做不相交定则，故只能是由下而上依次将对称性相同的分子轨道能级按照就近不就远的原则彼此相关连。至于 SS 连线和 AA 连线，由于它们的对称性不同，不受不相交定则的限制，因此它们之间的相交是允许的。根据这个不相交定则，在图10—8 的能级相关图中就只有上述唯一的连接方式。

有了能级相关图，就可以立即对反应的可能进行的方式做出判断，例如在图10—8 中进行顺旋闭环时，反应物的成键轨道与产物的成键轨道相关，说明反应物处在基态时就可直接转化为产物的基态，此反应途径活化能低，故一般在加热条件下即可进行，这种反应称为对称性允许的反应。而在对旋闭环时，反应物的有些成键轨道与产物中的反键轨道相关，说明反应物必须先处在激发态（即ψ_2的电子被激发到ψ_3）才能转化为产物的基态，或者反应物从基态出发只能先转化为产物的激发态，这种反应途径活化能就高，因此在一般加热条件下不能发生，只有在光照条件下才能进行，这种反应称为对称性禁阻的反应。按照微观可逆性原理，对于直链共轭烯烃的闭环反应能适用的规律也同样适用于它的逆过程，即开环反应。故环丁烯的开环反应规律和丁二烯的闭环反应规律相同，即加热发生顺旋开环反应，光照发生对旋开环反应。同样，对已三烯的闭环反应，做出其中与化学键的断裂和形成有关的分子轨道的能级相关图，也可预测在加热条件下是发生对旋闭环反应，而在光照条件下则发生顺旋闭环反应，恰与丁二烯的闭环反应规律相反。环已二烯的开环反应规律和已三烯的闭环反应规律相同。即加热发生对旋开环反应，光照发生顺旋开环反应[3]。其具体过程在此不

做赘述。

五、分子轨道对称性守恒原理的表述

从能级相关图中可以总结出一条极为重要的规律。由于反应物分子的成键轨道数目一般与产物分子的成键轨道数目相等，若这两种成键轨道中含有的对称轨道数目相同（当然，反对称轨道数目也必然相同），就不会产生成键轨道的能级与反键轨道的能级的相关连线，这种情况下的反应即为对称性允许的反应，可以在一般加热的条件下进行；若这两种成键轨道中含有的对称轨道数目不同，则反应必然属于对称性禁阻的反应，必须在比较剧烈的光照条件下才能进行。或者说，当反应物和产物的分子轨道的对称特征一致时，反应就易于发生；不一致时，反应就难于发生。即在协同反应中，分子轨道的对称性保持不变，就是说分子总是倾向于保持轨道对称性不变的方式发生反应，得到轨道对称性不变的产物。这就叫做分子轨道对称性守恒原理。它说明了分子轨道的对称性质对化学反应进行难易程度以及产物构型的决定作用，使人们对反应动力学和反应历程的认识深入到了物质微观结构的一个新层次[42]。

对于直链共轭烯烃分子的闭环反应，我们若选择镜面 m_1 为对称元素（即假定反应是以对旋方式进行的），可以看到，不论反应物与产物的最低能级的 π 轨道和 σ 轨道都是对称轨道，然后沿着能级往上数，在同一类型的轨道中，反对称和对称相互交替着。当反应物为偶数碳原子大 π 键的中性分子时，碳原子数目若为4n（n为1，2，3，……等正整

数）个，则其π键轨道也为4n个，其中成键轨道占一半，为4n/2＝2n个，而成键的对称轨道则为2n/2＝n个。产物由于闭环作用失去两个$2p_z$轨道，故π键轨道只剩下(4n－2)个，成键轨道占一半，为(4n－2)/2＝(2n－1)个，而成键的对称轨道则为n个，因为最低能级是从对称轨道算起的，故对称轨道是n个，反对称轨道则是（n－1）个。另外还有新生成的σ成键对称轨道1个。可见反应物成键对称轨道为n个，产物成键对称轨道则为（n＋1）个，反应前后成键对称轨道的数目不守恒，必然会发生成键轨道能级与反键轨道能级相关连，因此，这个对旋反应是对称性禁阻的反应，同时可以推测顺旋反应必为对称性允许的反应。对于碳原子数目为（4n＋2）的反应物来说，π键轨道也为（4n＋2）个，成键轨道为（4n＋2)/2＝(2n＋1）个，对m_1对称元素来说，成键对称轨道为（n＋1）个。产物剩下π键轨道为4n个，其中成键轨道为2n个，成键的对称轨道为n个，再加上一个新生成的σ键对称轨道，总共为（n＋1）个。可见反应前后成键对称轨道数目是守恒的，这就不会发生成键轨道能级与反键轨道能级相关连，故此对旋反应是对称性允许的反应。同时可以推测顺旋反应必为对称性禁阻的反应。对于中性分子来说，含有4n或（4n＋2）个碳原子的共轭体系，同时亦含有4n或（4n＋2）个π电子，故可总结如表10—2所示：

表10—2　直链共轭烯烃电环化反应的理论规律

π电子数	对旋反应	顺旋反应
4n	对称禁阻	对称允许
4n＋2	对称允许	对称禁阻

把对称允许看成是加热条件下可进行的反应，把对称禁阻看成是光照条件下可进行的反应，则表10—2就与实验总结出来的表10—1完全一致了，含奇数碳原子的多烯烃，一般要以带电离子的形式才能形成较稳定的共轭体系，其中可以分成含有（4n+1）个和（4n+3）个碳原子的两种类型。（4n+1）个碳原子的正离子和（4n+3）个碳原子的负离子都属于含有4n个π电子的一类，而(4n+1)个碳原子的负离子和（4n+3）个碳原子的正离子则属于（4n+2）个π电子的类型，用分子轨道对称性守恒原理来分析它们进行闭环反应的方式，都得到与表10—2相同的结果。

六、分子轨道对称性守恒原理的适用范围

应用能级相关图中分子轨道的对称性分析反应可能的进程时，首先分子轨道必须具有某种对称性，而且必须有一个固定的对称元素有效地贯彻于整个反应的始终，否则能级相关图将失去效用。同时，能级相关图虽然能够预测反应进程的可能性，但无法预测反应进程中的活化能数值，也解决不了反应的快慢问题，这是由于这种理论只顾及反应的始态和终态而忽略反应中间过程的缘故。

更重要的是分子轨道对称性守恒原理只适用于协同反应．也就是说，当在反应中有一个以上的键发生断裂和形成时，都必须相互协调，在同一个步骤中完成，即整个反应是一步完成的。利用分子轨道对称性守恒原理的能级相关图分析方法，不仅可以预测烯烃的电环化反应进行的方式，原则

上还可以应用于其它类型的协同反应，例如烯烃之间的环加成反应等。但在这种双分子反应中，两个分子以不同的空间位置相互接近，就要形成不同几何构型的过渡态，这时候选择适宜的对称元素就比较复杂。

七、分子轨道对称性守恒原理的新发展

1975年以来，我国量子化学家唐敖庆教授等用辩证唯物主义观点分析评价了国际上现今流行的关于分子轨道对称性守恒原理的各派理论，着眼于化学反应的全过程，创造性地发展了一套新的理论[20]。他们根据分子在化学反应中轨道变化的图象，把原子间的相互作用表成反应坐标的函数，用分子轨道理论推导出电环化、环加成和σ键迁移反应的理论计算公式。从理论公式出发，可以计算分子轨道在反应全过程中的能级变化曲线，从而可以判断这些反应在加热或光照条件下究竟按哪种方式进行，亦即是对旋还是顺旋，是同面还是异面等。例如在直链共轭烯烃的闭环反应中（见图10—9），当直链共轭烯烃碳骨架两端的 $2p_z$ 轨道各自对旋转动φ角时，它们各自与邻近碳原子 $2p_z$ 轨道的相互作用能（即共振积分或交换积分）就从β值变为βcosφ，β即为碳—碳双键中的π键能量，而这两端的 $2p_z$ 轨道之间新产生的相互作用能则是γ(1－cosφ)，对于顺旋反应，这部分相互作用能则为－γ(1－

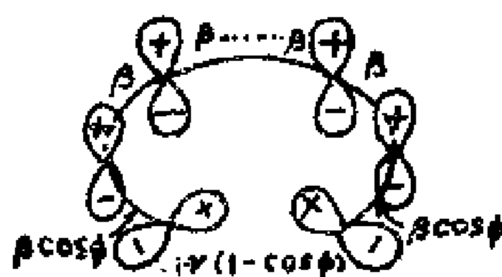


图10—9 直链共轭烯烃分子在电环化反应中轨道变化的图象

cosϕ)，Y是碳—碳原子间形成σ键时的能量。根据分子轨道理论的LCAO近似和HMO假定的处理方法，可以得到以ϕ为变数的各个分子轨道能量和分子总能量的公式，这样，我们就可以了解到分子总能量在整个反应进程中（即反应坐标ϕ由0到$\frac{\pi}{2}$）的详细变化情况了。以丁二烯的闭环反应为例，经过计算，可给出下列分子轨道能级和分子总能量与反应坐标ϕ的关系曲线来。如图10—10所示。

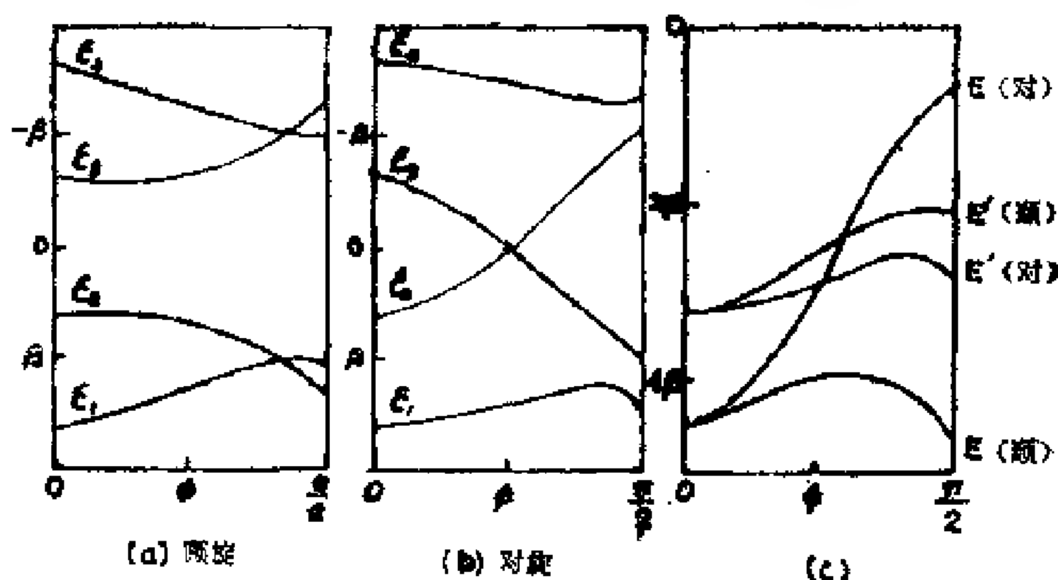


图10—10　丁二烯闭环反应中分子轨道能级和总能量曲线

从图10—10（a）和（b）中可以看到丁二烯的四个分子轨道能级ε_i(即相当于ϕ=0时)如何转化为环丁烯的四个分子轨道能级(即相当于ϕ=$\frac{\pi}{2}$时)，能级曲线的变化情况与图10—8中的能级相关图基本上一致，因此它对反应的可能进程也能够做出与能级相关图同样的结论。然而这种图形却抛开了选择对称面和对称轴等对称元素的方法，因此对于一些

没有对称性的化学反应，用能级相关理论无法讨论时，用这种图形却还可以得到令人满意的结果，这样就扩大了分子轨道对称性守恒原理的适用范围。其次，由于这种能级变化图是经过定量计算的，因此可以进一步求得反应活化能的数值。设E代表基态π电子总能量，即$E=2\varepsilon_1+2\varepsilon_2$，E′代表第一激发态总能量，即$E'=2\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3$，则根据图10—10（a）和（b）的能级变化曲线就可以作出图10—10（c），图中四条曲线各代表丁二烯处在基态和第一激发态时发生顺旋和对旋反应时分子总能量的变化。可以看出，从基态反应，顺旋方式的比较容易进行，因为 E（顺）＜E(对)，而从第一激发态反应，则对旋方式比较容易进行，因为E′（对）＜E′（顺）。由曲线的最高点可以求得活化能的数值，如在丁二烯的闭环反应中，计算所得到的活化能数值达到了实验值的70—80%，由于这里只考虑了π电子能级变化的贡献，没有包括两端碳原子成σ键时轨道的重新杂化，各键键长的伸缩和键角的破坏等引起的能量变化。因此，以上计算结果还堪称满意。由于这个理论为从量子化学推求活化能开辟了一条新的途径，并把分子轨道对称性守恒原理从定性讨论阶段推进到半定量阶段，故已引起了国内外理论化学研究工作者的重视。

1977年12月，南开大学赖城明和天津师范学院汤定华在全国第一届量子化学会议上提出了“分子轨道对称性守恒原理”的自由电子模型，他们利用数学上比较简单、易于理解的“自由电子分子轨道理论”（FEMO），尝试用统一的相关图来表述环加成和σ键迁移等反应中的分子轨道对称性守恒原理，并在此基础上对能级相关理论、前线分子轨道理论

和芳香过渡态理论（即Möbius结构理论）的相互联系及存在的某些问题做一些初步的探讨，从而有利于对该理论的理解、普及和进行教学[43]。

1978年以来，南开大学赵学庄等人运用场论的方法分析了具有点群对称性的体系，推导出点称守恒选择规则，并依此对分子轨道对称性守恒原理作较深入探讨，把轨道对称性守恒原理归结为点称守恒原理。并用点称守恒选择规则讨论了热化学中的电环化、环加成和σ键迁移反应的选择规则以及对称性禁阻的反应在催化剂的作用下转化为对称性允许的反应等问题，均取得了与分子轨道对称性守恒原理相一致的结果[44]。他们对各种过程进行算符化处理，得到各种过程算符，对于点称守恒允许或禁阻的情况，相应算符均有明确的反映。然后，依此讨论了光谱与光化学反应的选择规则以及热化学与光化学反应之间存在相异而互补的选择规则，均取得了与分子轨道对称性守恒原理相同的结果。他们还对反应反演变换及其与点称变换联合对称性进行了探讨。从而较满意地解释了σ键迁移反应有关对称性的选择定则。由此可见，他们的研究工作取得了可喜的成果，使人们对分子轨道对称性守恒原理的认识更加深入一步[45]。

1978年，扬州师范学院姚崇福用分子轨道对称性守恒原理研究等电子分子的反应取得了令人鼓舞的进展[46]。Pearson在微扰论基础上，得出反应对称性允许的条件是：诸断裂键的对称性必须等于诸生成键的对称性。这与能级相关图实质上是一致的，但简单多了。可是无机物的最高填充轨道与最低空轨道的能级很靠近，它们的能级顺序不象有机共轭分子那样容易确定，应用时受到了很大的限制。

姚氏从Gillespie的定域键模型出发，经线性组合可得具有给定对称性的一般分子轨道。对断裂键和生成键分别进行这样的组合，然后比较它们的对称性，即可判断反应是否对称允许。具体步骤为：（1）写出反应物和生成物的定域键模型，确定它们的断裂键和生成键。（2）根据反应的过渡状态，确定反应中始终保持有效的对称元素。（3）将诸断裂键和诸生成键分别进行线性组合，可得到对于对称元素为对称的或反对称的分子轨道。（4）比较所得分子轨道的对称性。如对称性相同，则该反应是对称性允许的；如对称性不同，则该反应是对称性禁阻的。

例如，烯烃的加成反应有同面加成和异面加成二种。同面加成得顺式产物，反应中始终有对称面m；异面加成得反式产物，反应中始终有对称轴C_2。反应的实质都是$\sigma+\pi\rightarrow$

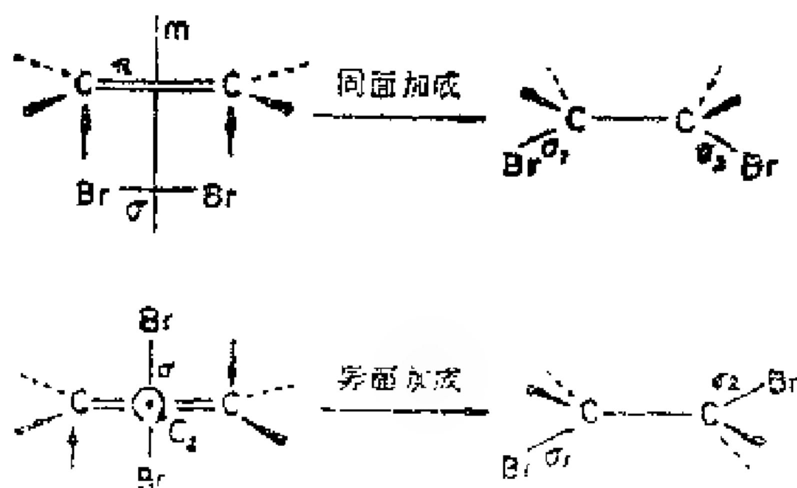


图10—11　乙烯的同面加成和异面加成

2σ。乙烯加成时（图10—11），四个价电子的结构式为：

同面加成时：断裂键$(\overset{s}{\sigma})^2+(\overset{s}{\pi})^2\rightarrow$

$$生成键\ (\sigma_1 \overset{S}{+} \sigma_2)^2 (\sigma_1 \overset{A}{-} \sigma_2)^2 \quad 对称禁阻$$

$$异面加成时：断裂键\ (\overset{S}{\sigma})^2 + (\overset{A}{\pi})^2 \rightarrow$$

$$生成键\ (\sigma_1 \overset{S}{+} \sigma_2)^2 (\sigma_1 \overset{A}{-} \sigma_2)^2 \quad 对称允许$$

因此，乙烯是异面加成，得反式产物；同理可得丁二烯的1,4加成是同面加成，得顺式产物。

等电子分子进行同类型协同反应时，选律都相同。姚氏用上述方法探讨了一些等电子分子的协同反应和它们的选律。如无机分子的分解反应$AB_n \rightarrow AB_{n-2} + B_2 (n=3\sim7)$，双分子交换反应和有机分子的烯烃加成、电环化、环加成、环烃脱氢、歧化、醛化和消除反应等。由于Gillespie模型简单、直观，由定域键组合成一般对称分子轨道的过程也很简单，特别是无须知道分子轨道的能级顺序，就能得出反应的选律，故本法易为一般化学工作者所掌握。

综上所述，分子轨道对称性守恒原理即所谓Woodward—Hoffmann规则，以分子轨道对称性为基础，可以预测协同化学反应的进程。但是还存在一些例外，这是因为电子效应虽是影响反应进程的主要因素，但不是唯一的因素。现在由于微观动力学的实验和理论的发展，发现许多反应分子的振动——转动能级发生了变化，分子的振动与转动间存在着相互作用并影响着反应进程。如果能够考虑反应分子的振动——转动规律，从而建立更普遍的Woodward—Hoffmann规则，预期将会给有机化学电子理论带来新的突破。目前，这个研究课题在国外正在进行中，它可能是一个有前途和有希望的方向。

第十一章

前线轨道理论在有机化学中的应用

五十年代初，福井谦一提出了前线轨道理论。它具有简单、有效和化学概念明确等特点，二十多年来得到了迅速的发展和普及，已成为讨论化学反应活性的一种主要理论方法。

福井謙一等假定，在化学反应进行过程中，在过渡态附近，反应物与进攻试剂间将发生电子的转移，其中前线电子的转移最容易发生，而且是对反应起决定作用的因素。

按照前线轨道理论，对大多数化学反应而言，化学反应在一个反应物的最高占据轨道（HOMO）与另一个反应物的最低空轨道（LUMO）能够产生最大重迭的位置和方向上发生。亲核反应物主要以其 HOMO 参与反应，亲电反应物主要以其 LUMO 参与反应，自由基主要以其单占据分子轨道（SOMO）参与反应。并称这些特殊的分子轨道（HOMO、LUMO、SOMO）为化学反应中的前线轨道。

考虑两个反应物之间前线轨道的重迭，产生了更为有意义的结果。直观地看，发生反应时，新键的生成应该主要取决于一个反应物的 HOMO 与另一个反应物的LUMO之间的

重迭。重迭越大，成键越牢固，反应活性越大；同相位重迭使反应可以顺利进行，反相位重迭使反应不能进行。当考虑到轨道重迭的方向时，前线轨道理论可以用来讨论反应的定位规则和立体选择性。

在本章中，首先用前线轨道理论来讨论分子轨道对称性守恒原理（即 Woodward—Hoffmann规则）在电环化、环加成和σ键迁移等各类周环反应中的具体应用，接着讨论前线轨道理论在周环反应中的进一步应用，最后讨论前线轨道理论在离子反应和自由基反应中的具体应用。

一、电环化反应

我们在第十章中介绍分子轨道对称性守恒原理时，曾用前线轨道理论讨论过丁二烯的电环化反应。现在我们来讨论环丁烯的热开环反应，反应过程中将发生一个π键和一个σ键的断裂及两个新π键的生成。按照前线轨道理论，只考虑这四个键的前线轨道，即电子转移应该在被断裂键的HOMO和LUMO间发生，如图11—1所示。

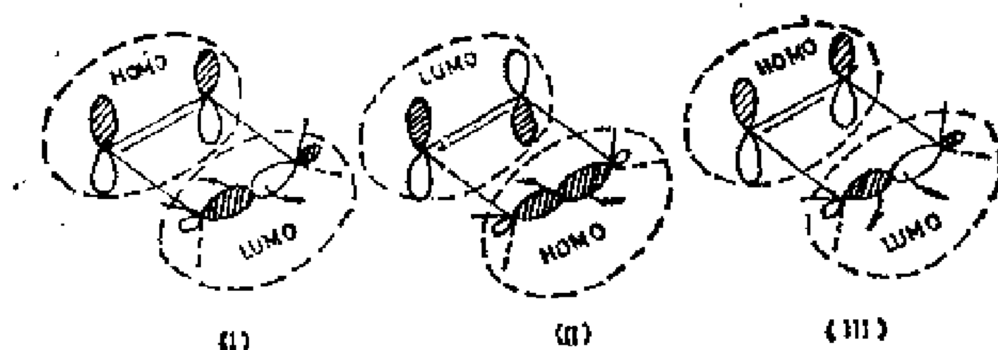


图11—1　环丁烯热开环反应中的HOMO—LUMO作用方式

图11—1(Ⅰ)表示环丁烯π键的HOMO与σ键的LUMO间在顺旋时的相互作用。图11—1(Ⅱ)表示环丁烯π键的LUMO与σ键的HOMO间在顺旋时的相互作用。显然，在图(Ⅰ)和图(Ⅱ)中的作用方式均产生同相位的重迭，形成两个新的π键。因此，环丁烯的顺旋开环是对称性允许的。

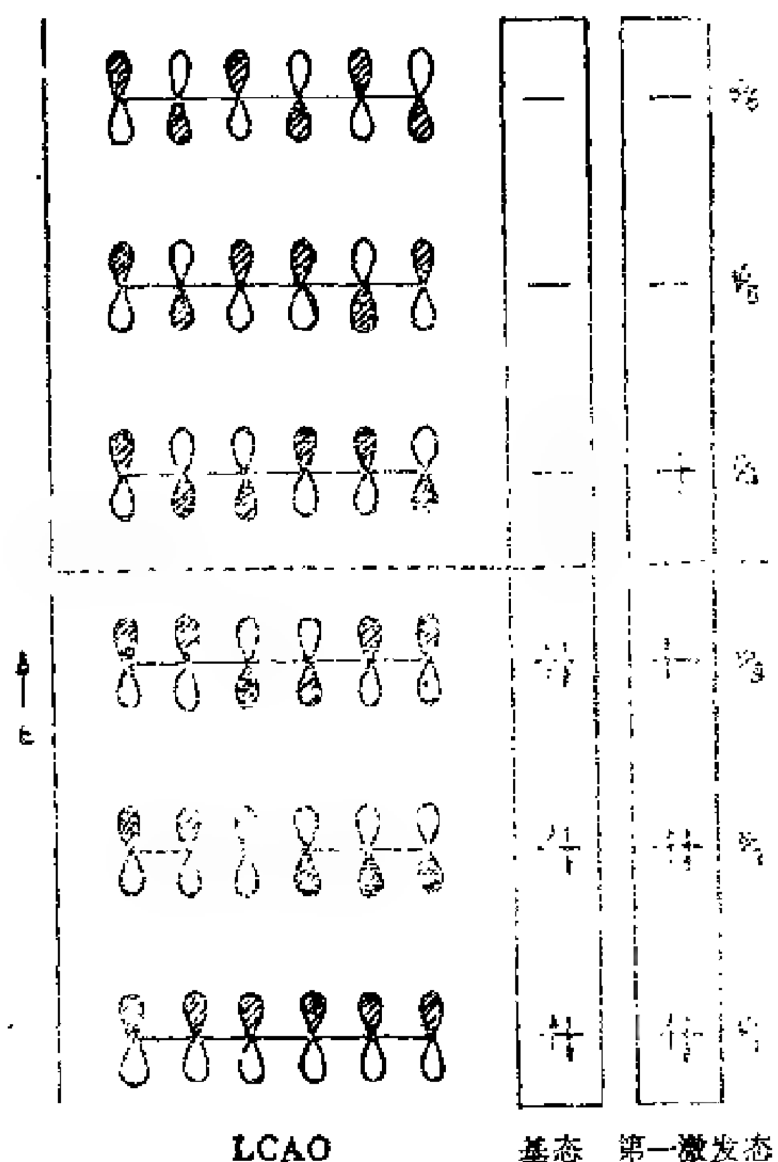


图11—2　己三烯的π轨道和π电子排布

图11—1（III）表示π键的HOMO与σ键的HOMO间在对旋时的相互作用，显然这种方式不能形成同相位重迭，因此对旋开环是对称性禁阻的。

用同样方法讨论环丁烯的光开环反应，可以得出相反的结论：顺旋开环是对称性禁阻的，对旋开环是对称性允许的。

接下来，让我们来看一下二取代已三烯的热环化反应。二取代已三烯的π分子轨道和π电子排布情况如图11—2所示。已三烯基态的HOMO是ψ_3，如果把它与丁二烯基态的HOMO相比较，可以看出，在这两种情况下，末端碳原子的相对对称性是相反的。对已三烯基态来说，如图11—3所示，对旋运动会导致成键，并得出所观察到的立体化学。

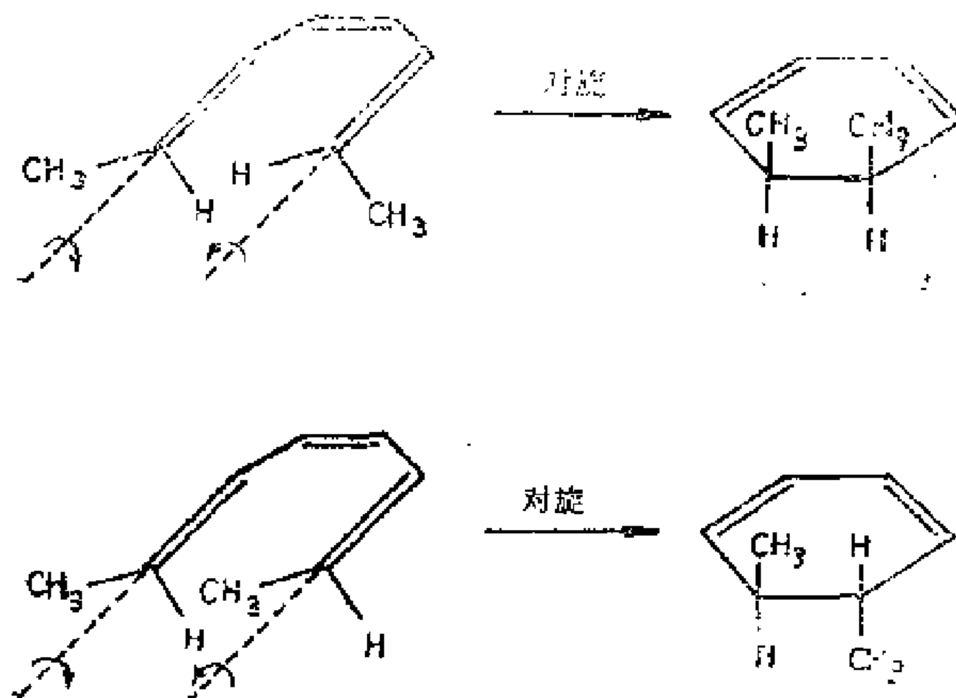


图11—3　二取代已三烯的热环化反应，观察到的立体化学表明是对旋运动

在已三烯的激发态中，ψ_4^*是HOMO，我们又看到对称性的颠倒，在这里，顺旋运动是个有利过程。

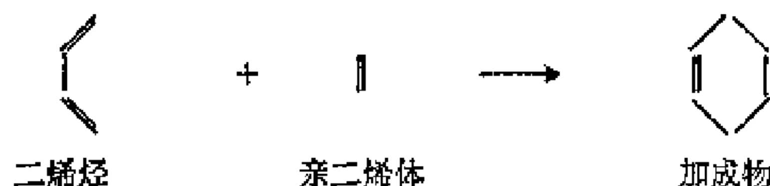
我们在这里所看到的是从量子化学中得出的规则的一部分（表11—1）。当共轭多烯烃中π电子对的数目增加时，HOMO中两个末端碳原子的相对对称性有规则地进行变换。还有，第一激发态的HOMO的对称性常常与基态的HOMO的对称性相反。

表11—1　电环化反应的Woodward—Hoffmann规则

π电子数目	反应条件	反应类型
4n	加热	顺旋反应
4n	光照	对旋反应
4n＋2	加热	对旋反应
4n＋2	光照	顺旋反应

二、环加成反应[47]

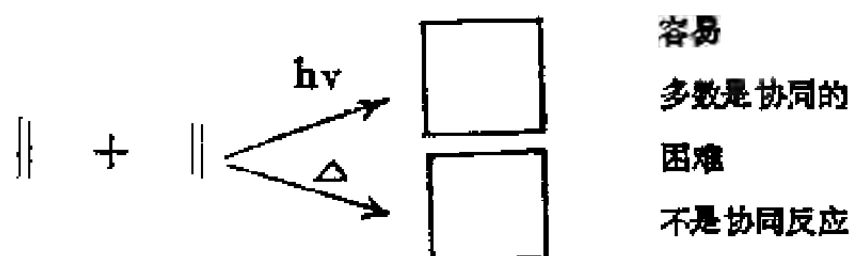
一个共轭二烯烃和一个取代烯烃（亲二烯体）相互作用形成环己烯的反应称为Diels—Alder反应。例如



这是环加成反应的一个典型例子。所谓环加成反应，就是两个不饱和分子结合起来形成一个环状化合物的反应，其中有一些π电子用来形成两个新的σ键。Diels—Alder 反应是

一个（4＋2）环加成反应，因为它涉及到一个4π电子体系和一个2π电子体系。此反应很容易进行，常常是自发的，最多也只须加温热。

那么是否有（2＋2）这样的环加成反应呢？也就是说，两个乙烯分子是否能结合形成环丁烷呢？答案是肯定的，但是在加热条件下是不容易的。在强烈的条件下，（2＋2）环加成反应可以发生，然而是分步的（即经过双游离基），而不是协同型的。另一方面，（2＋2）光照环加成反应都是十分普遍的（虽然其中也有一些是分步的反应，但是多数显然是协同的）。



由此可见，在热环化加成反应中，（4＋2）加成是容易的，（2＋2）加成是困难的；而在（2＋2）环加成反应中，热反应是困难的，光反应是容易的。那么，如何来解释这些差别呢？

在环加成反应中，利用反应物的π电子形成了两个新的σ键。这个协同反应是由一个分子的轨道和另一个分子的轨道交迭而成的。象以前一样，我们关心的是HOMO中的电子。但是HOMO与什么轨道交迭呢？产物中每个新轨道仅能含有两个电子。而每一个反应物的HOMO中已经含有两个电子，因此它必须同另一个反应物分子的空轨道交迭；它选择的是其中最稳定的轨道，即最低未占分子轨道(LUMO)。

于是在环加成反应的过渡态中，稳定性主要是由一个反应物分子的 HOMO 与另一个反应物分子的 LUMO 交迭而造成的。

以此为基础，让我们来观察一下丁二烯和乙烯的（4 + 2）环加成反应，这是Diels—Alder反应的最简单的例子。它们有两种组合方式：丁二烯分子的HOMO(ψ_2)和乙烯分子的LUMO（π^*）交迭，以及乙烯分子的HOMO（π）和丁二烯分子的LUMO（ψ_3）交迭。如图11—4所示，两者的交迭都使同相位的瓣连在一起。电子从HOMO流向LUMO，从而形成了σ键。

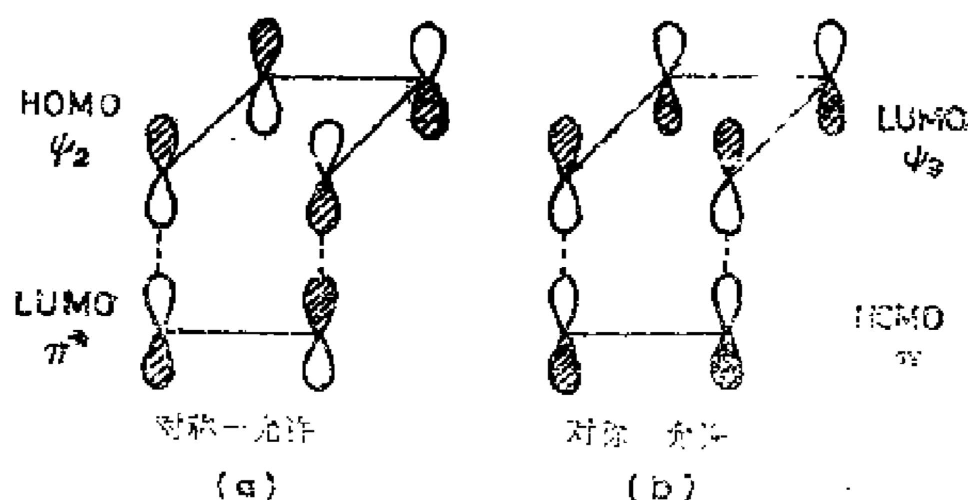
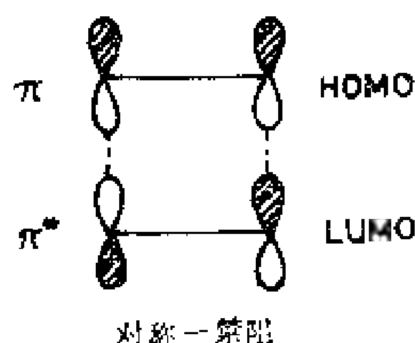


图11—4　对称性允许的（4 + 2）热环化加成反应

现在来考虑一个（2 + 2）的热环化反应，即乙烯的二聚。这将是一个分子的HOMO（π）和另一个分子的LUMO（π^*）的交迭。但是π和π^*是对称性相反的，如图11—5所示。是反相位的两个瓣的接近，相互作用是反键、排斥的，所以不发生协同反应。



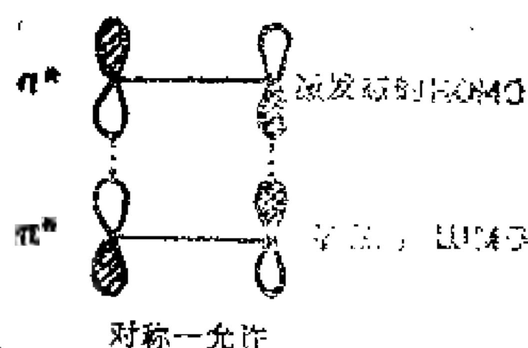
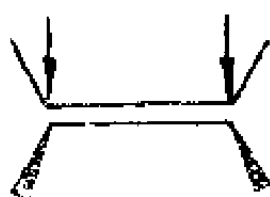


图11—5　对称性禁阻的（2＋2）热环化加成反应

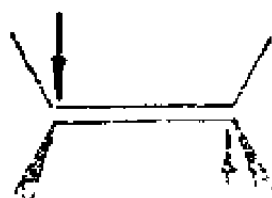
图11—6　对称性允许的（2＋2）光环化加成反应

（2＋2）光环化加成反应是对称性允许的，这里图11—6是一个激发态分子的HOMO（π*）与一个基态分子的LUMO（也是π*）的交迭。

在这类协同反应中，若一个组分的两根键都是在同一面上形成（或断裂），那么这种过程称为同面的，若这两根键是在相反两面上形成（或断裂），则这个过程称为异面的。



同面



异面

这些术语类似于常见的顺式和反式，但是有这样的不同，顺式和反式是描述一个反应最后的立体化学，例如：反式加成，它是一个两步机理的总结果。与此相反，同面和异面是实际的过程：同时在一个组分的同一面或相反两面形成（或断裂）两根键。

到现在为止，我们对环加成的讨论是假定反应对于两个

组分来说都是同面的。对于（4 + 2）环加成来说，立体化学证明情况确实是如此。现在就轨道对称性来说，如果对一个组分是同面的，而对另一个组分是异面的，那么（2 + 2）热环化加成是能够发生的，如图11—7所示：

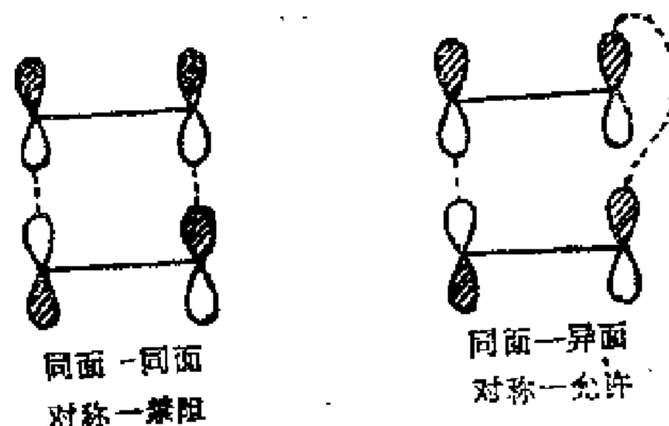


图11—7　（2 + 2）环加成反应

几乎可以肯定，这种同面—异面过程从几何的观点来看是不可能的。但是如果生成的环足够大，同面—同面和同面—异面这两种过程在几何上都是可能的。此时轨道对称性所决定的不是环加成反应是否会发生，而是它是怎样发生的，如表11—2所示。

环加成反应是可逆的，这些环化反应（例如逆—Diels—Alder反应）遵循和环加成反应相同的对称规则，当然它们必须是这样，因为它们是经过同一个过渡态起反应的。

表11—2　(i + j)环加成的Woodward—Hoffmann规则

i + j	加　　热	光　　照
4n	同面——异面 异面——同面	同面——同面 异面——异面
4n + 2	同面——同面 异面——异面	同面——异面 异面——同面

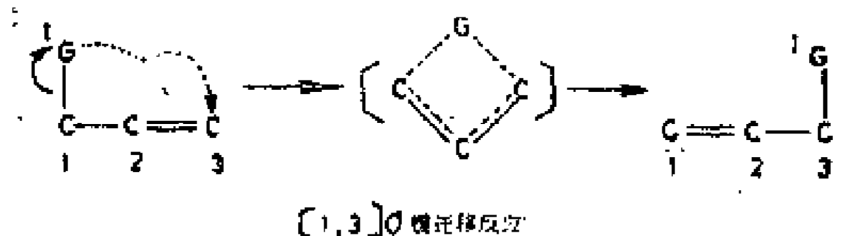
三、σ键迁移反应〔47〕

在有机化学中，分子重排反应乃是司空见惯的事情。而许多分子重排反应实质上都是σ键迁移反应。例如在下列类型的协同反应中，有一个带σ键的基团在π骨架（烯或多

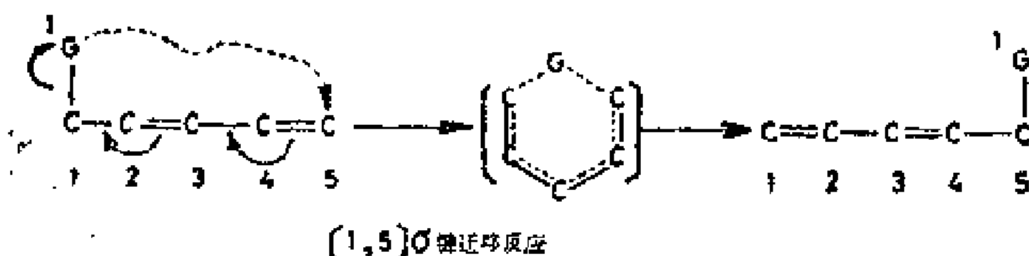


烯）内进行迁移，这就是所谓σ键迁移反应。

这种σ键迁移反应同时也伴随着π键的迁移，例如：

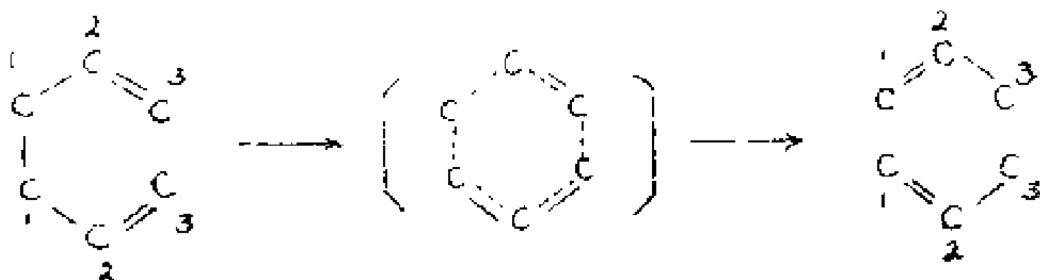


〔1,3〕σ键迁移反应



〔1,5〕σ键迁移反应

在标记〔1,3〕和〔1,5〕中的"3"和"5"是指基团G迁移所到达的碳原子编号（迁移终点），而"1"却不是指迁移的起点，而是指在反应物和产物中都是在迁移基团G的同一个原子（编号1）上发生键合。例如重要的己—1,5—二烯的Cope重排反应是一个〔3,3〕σ键迁移反应（而不是〔1,3〕σ键迁移反应），其中G和π骨架中的连接位置都有改变，这时G本身也是一个π骨架。



Cope重排反应

在σ键迁移反应的过渡态中，转移基团G与迁移起点和迁移终点都键合着。我们所关心的就是过渡态的性质。为了方便，我们可以认为σ键迁移反应的过渡态中的键合是由一个原子或游离基（G）轨道和一个烯丙基游离基π骨架轨道之间的交迭而形成的。

在过渡态中，一个组分的HOMO和另一个组分的HOMO发生交迭，而每一个HOMO都只被一个电子所占据，于是，交迭以后所组成的新轨道中就有一对电子。

烯丙基型游离基的HOMO与π骨架中碳原子的数目有关。迁移基团是从烯丙基型游离基的一端转移到另一端，因此我们注意的是两个末端碳原子。可以看到，从C_3到C_5到C_7等等时，这些末端碳原子的对称性是有规则地更迭着的，如图11—8所示。

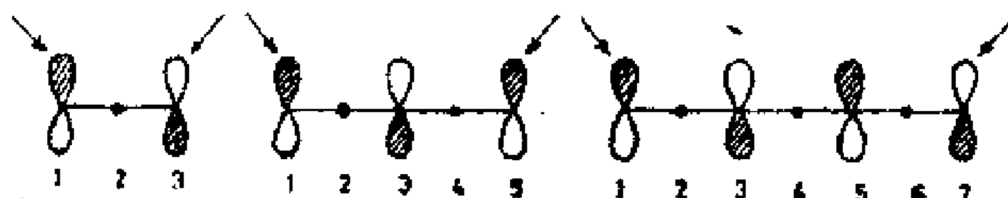


图11—8　烯丙基型游离基的HOMO

下面还将看到，迁移基团的HOMO与这个基团的性质是休

威相关的。

先考虑一个最简单的情况：氢的迁移，在立体化学上这种迁移可以是同面的，也可以是异面的，如图11—9 所示：

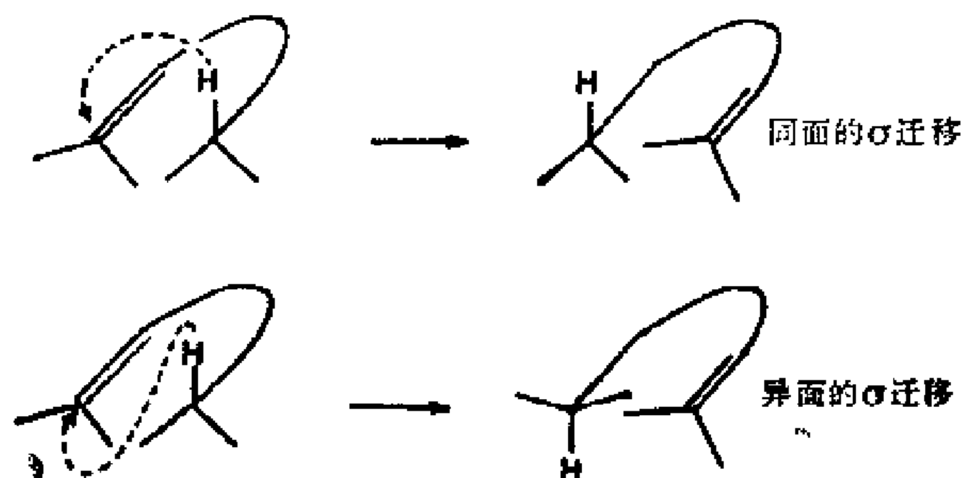


图11—9　同面迁移和异面迁移

在过渡态中，要求形成一个三中心键，这必定有氢原子的1s轨道和两个端点碳原子的2p轨道瓣之间的交迭，究竟是同面的还是异面的迁移，那要取决于这些端点碳原子2p轨道的对称性，如图11—10所示：

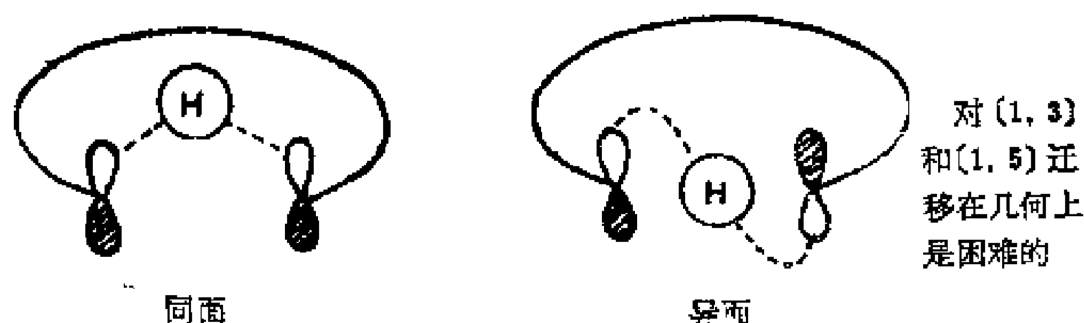


图11—10　对称性允许的氢的迁移

然而，σ键迁移的分子重排反应是否会发生，不仅取决于轨道对称性的要求，同时也取决于体系的几何形状，特别是

(1,3)和(1,5)异面迁移非常困难，因为它们要π骨架扭曲得不在一个平面上，而这个平面是电子离域作用所必需的。

因此，从理论上预测(1,3)和(1,5)σ键迁移反应可能只局限于同面迁移，氢的(1,3)同面迁移是对称性禁阻的，因为这时氢原子的1s轨道要和两个反相位的p轨道瓣交迭。所以氢原子不能同时和两个碳原子都成键。与此相反，氢原子的(1,5)迁移却是对称性允许的。如图11—11所示：

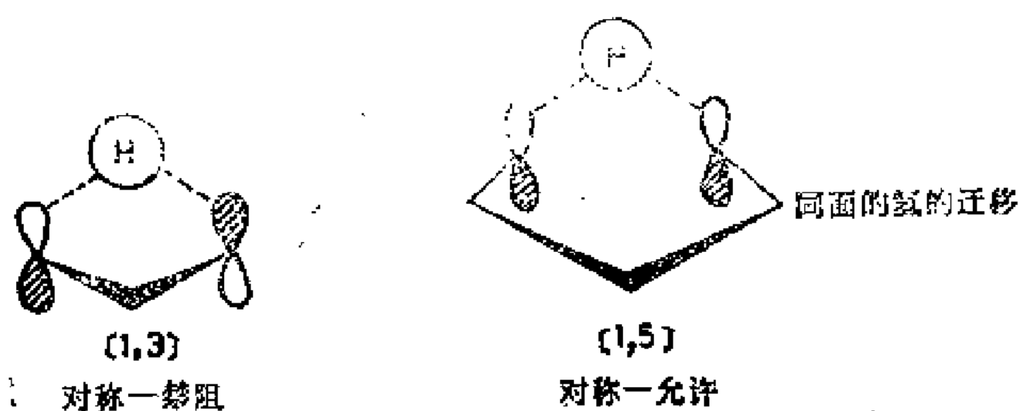
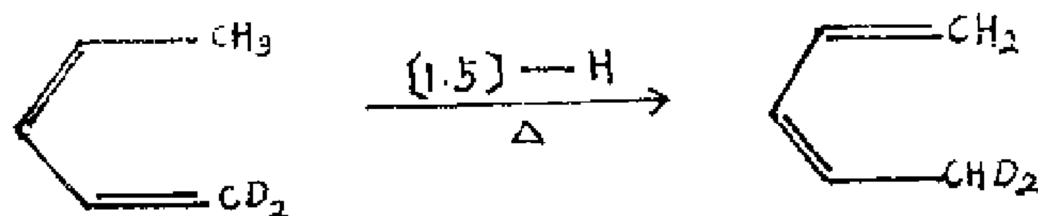


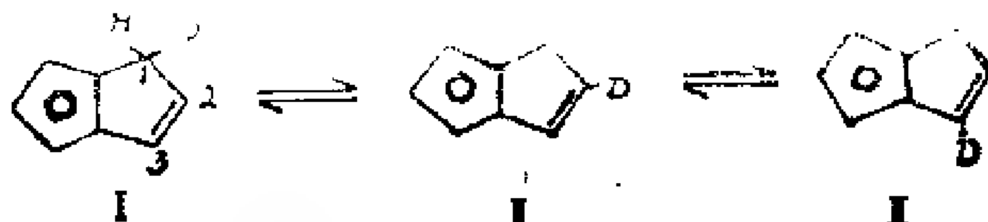
图11—11　氢的(1,3)和(1,5)同面迁移

对较大的π骨架来说，同面和异面两种迁移，从几何观点看来，都是可能的，这时热反应的立体化学将只与轨道的对称性有关。例如：氢的(1,7)迁移应该是异面的，氢的(1,9)迁移应该是同面的等等。对光反应来说，其规则恰好相反。

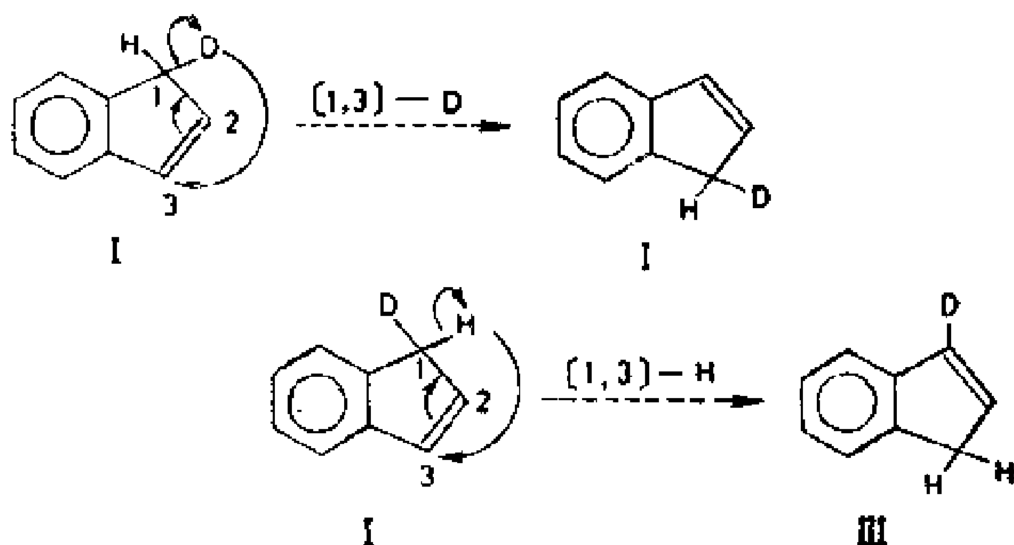
实验事实和上面的理论预测完全一致：在基态下，氢的(1,3)迁移是没有的，而氢的(1,5)迁移却是很普遍的。例如：



〔1,5〕—H迁移优先于〔1,3〕—H迁移，已多次被实验所证实。例如：3—氘代茚（Ⅰ）加热时会使标记原子在所有三个非芳香的位置上移动。现在来考察一下这个反应。



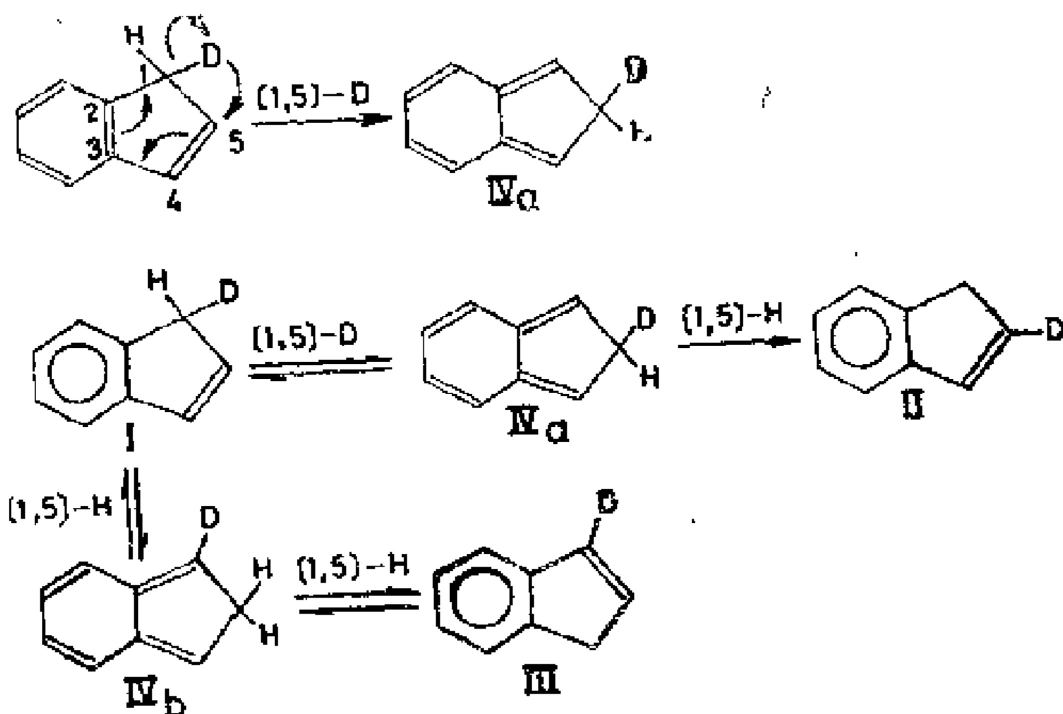
式中Ⅱ的形成不能用〔1,3〕迁移来解释，因为氘的转移将再生出Ⅰ，氢的转移只产生Ⅲ：



但是，如果把苯环的p轨道也包括进去，并沿着环的边缘数起，可以看到氘的〔1,5〕迁移将产生不稳定的非芳香性中间体Ⅳa，而它能通过〔1,5〕迁移把氢或氘转移，从而生成全部观察到的产物如下式所示：

由该式可见，氘可以经过不稳定中间体Ⅳa和Ⅳb在茚中移动，同时还伴随着一系列的〔1,5〕氢迁移。

至此，我们仅仅讨论了氢原子的迁移，它必然是局限于



1s轨道的交迭。现在来看碳原子的迁移，这里与迁移基团的键合有两种可能的类型。其中之一与上述氢的迁移相类似：即π骨架的两端与碳原子2p轨道的同一个瓣成键。根据π骨架的对称性，对称性允许的迁移可以是同面的，也可以是异面的。

关于碳原子的迁移，出现了一个新的问题，即迁移基团的立体化学问题。和碳原子2P轨道的同一个瓣成键意味着连接在碳原子的同一面，也就是说，迁移基团中的构型保持不变。如图11—12所示。

但是，对于碳原子还有第二种可能性：即一个2p轨道的两个瓣与π骨架的两端键合，而这两个瓣是在碳原子的相反两面（正如在S_N2反应中的一样），所以迁移基团的构型发生了翻转。如图11—13所示。

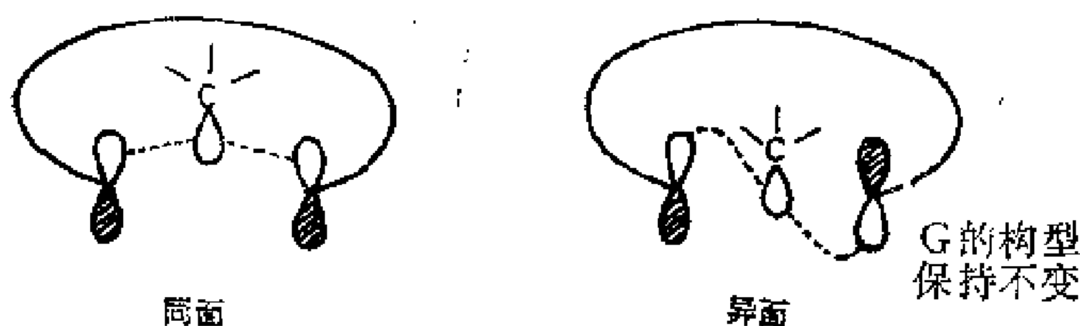


图11—12 π骨架两端与碳轨道同瓣相连，G的构型保持不变

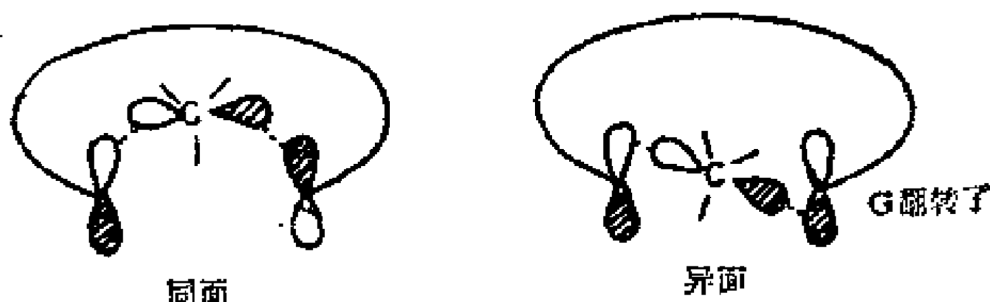
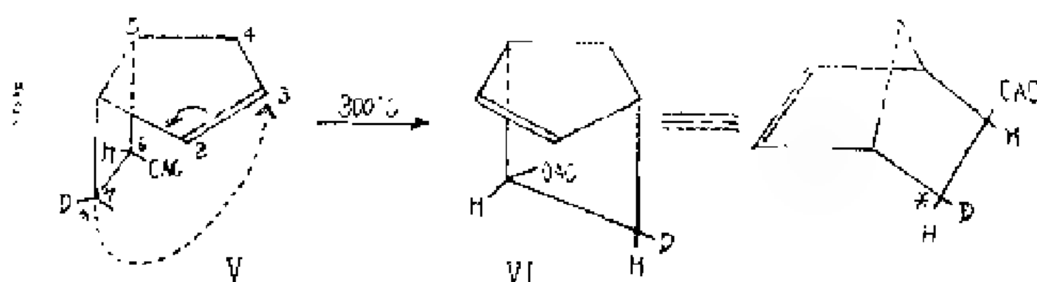


图11—13 π骨架两端与碳轨道两瓣相连，G的构型发生翻转

对于〔1,3〕和〔1,5〕迁移来说，几何形状有效地阻止了异面迁移。于是，如只限于讨论同面迁移，就可以做出这样一些预测：在〔1,3〕迁移中，π骨架两端位于同一面的轨道相位相反，因此它们必然要分别与碳原子2P轨道的两个瓣成键，故G的构型必然发生翻转。而在〔1,5〕迁移中，π骨架两端位于同一面的轨道相位相同，因此它们必然要与碳原子2P轨道的同一个瓣成键，故G的构型必然保持不变。

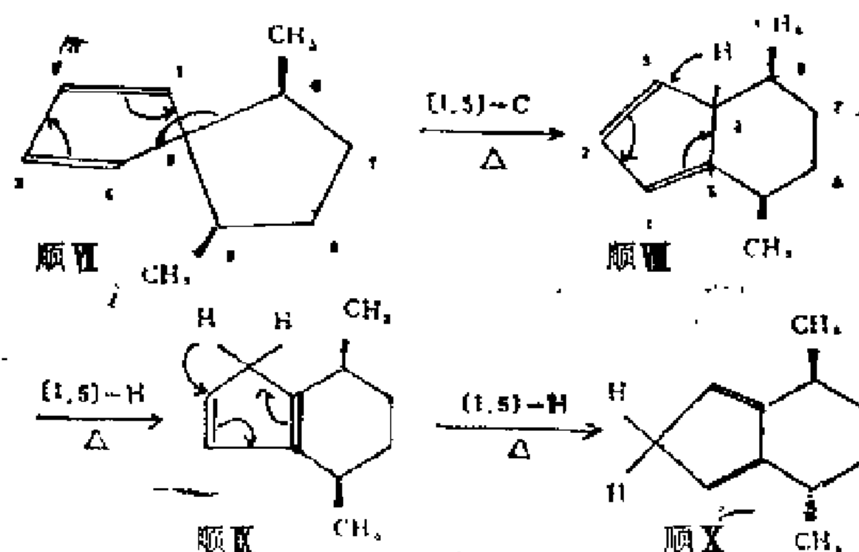
上述这些预言都已为实验所证实。1968年，Jerome，Berson 报道了氘标记的双环〔3,2,0〕庚烯V立体选择地转变成外—降冰片烯Ⅵ。如下式所示，这个反应是通过〔1,3〕迁移而进行的，迁移基团中的构型完全翻转了。

在该式中，氘标记的双环〔3,2,0〕庚烯V通过〔1,3〕—C迁移重排成降冰片烯Ⅵ，在C_7处有构型的翻转，从R构型翻



转成S构型。如果用C_6作标准，可以看到，在V中H与OAc的构象呈重迭式，而在VI中则D与OAc的构象呈重迭式。

1970年，H.Kloosterziel报道了非对映的6,9—二甲基螺环〔4,4〕壬—1,3—二烯（顺—Ⅶ和反—Ⅶ）重排成二甲基双环〔4,3,0〕—壬二烯Ⅷ，Ⅸ和Ⅹ的研究。这些反应完全是立体有择的。如下式所示，这些反应是通过〔1,5〕迁移而进行的，迁移基团中的构型完全保持不变。



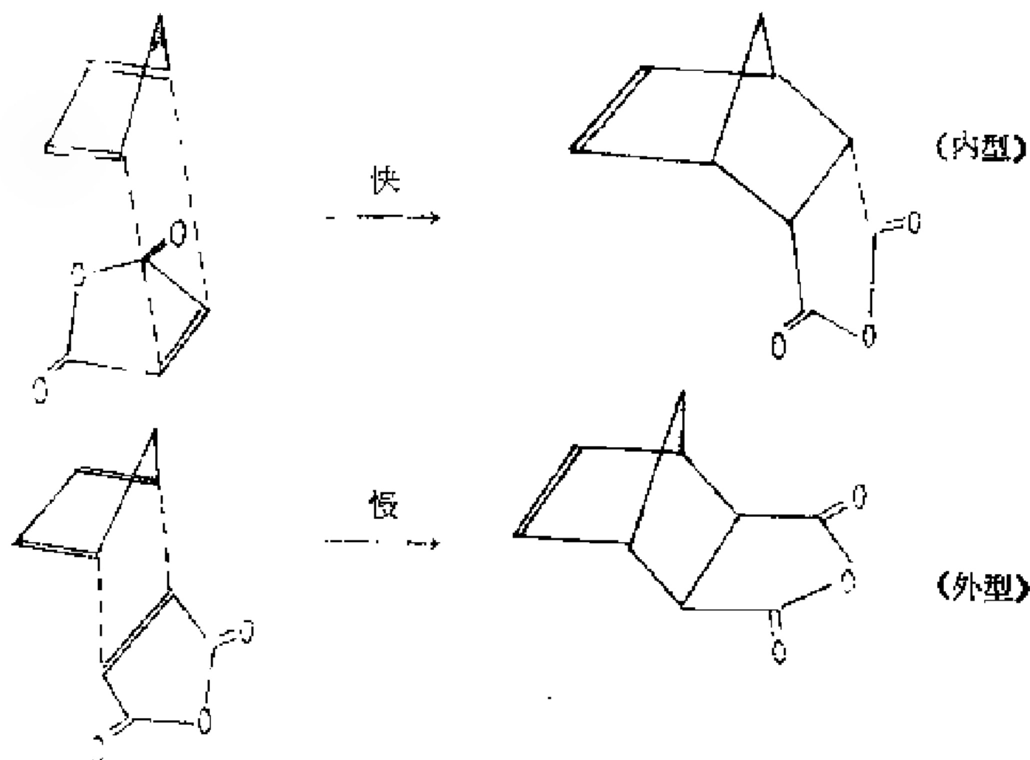
在上式中，C_6从C_5到C_4的迁移是一个〔1,5〕——C迁移（按5、1、2、3、4计数）。在反应中，C_6的构型保持不变，这可通过与C_9构型的关系上看出来。而连续的〔1,5〕——H迁移则产生另外两个产物。

四、前线轨道理论在周环反应中的进一步应用

现在我们再举一些例子来说明前线轨道理论在周环反应中的进一步应用，而在应用前线轨道理论时，并不要求反应一定是协同的。

1. 次级效应

我们在有机化学中已经熟知，在顺丁烯二酸酐与环戊二烯的环加成产物中，虽然外型加成物在热力学上更稳定一些，但实际上却得到较多的内型加成物：



上述实验事实可以由考虑前线轨道的次级效应来加以解释。所谓次级效应，系指不直接成键的轨道间的相互作用。

现将上述反应的前线轨道示于图11—14(a)中，虚线表示直接成键的前线轨道，点线表示次级效应，图11—14(a)中的次级效应是同相位的，因此，内型要比外型的反应速度快。

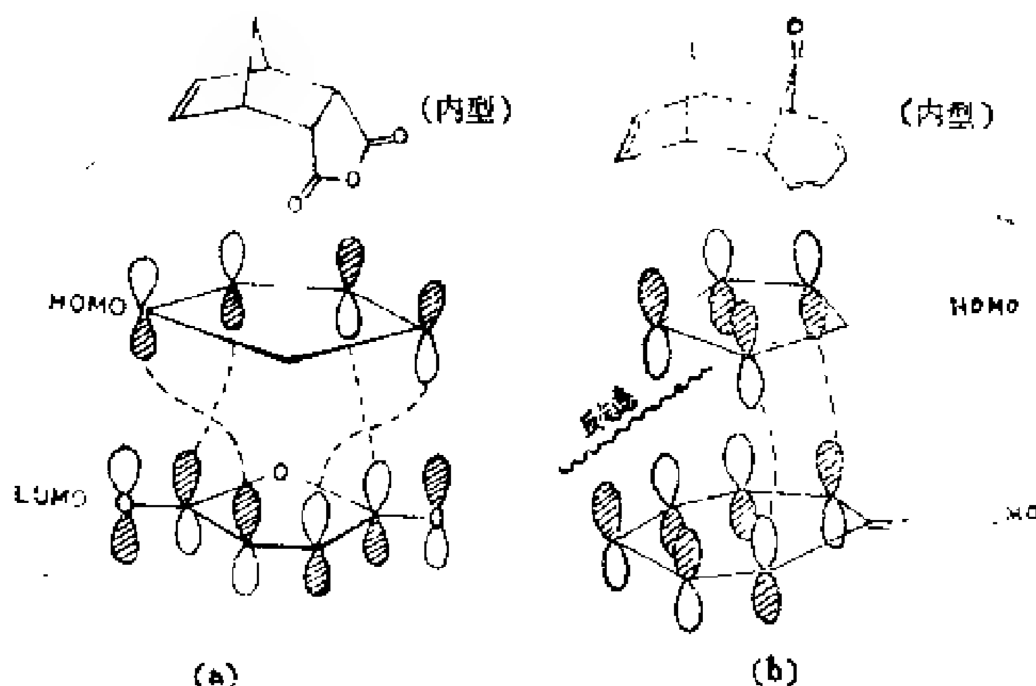


图11—14 Diels—Alder反应中的次级效应

反之，环戊二烯与蕈酮的环加成产物却是外型比内型多，这是由于内型过渡态中次级效应是反相位的〔见图11—14(b)〕。

2. 环加成反应的相对速率

我们在第七章中已把取代基分为三类，这三类取代基对前线轨道能级的影响分别是：（1）±C（或C）取代基使HOMO能级升高，LUMO能级降低；（2）—C(或Z)取代基使HOMO能级和LUMO能级均降低；(3)＋C（或$\ddot{X}$）取代基使HOMO能级和LUMO能级均升高。卤素的情况比较特殊，它兼有—C（Z）和＋C（$\ddot{X}$）取代基的性质，使HOMO

能级略有降低。由光电子能谱测出的轨道电离能的数据证明上述对HOMO能级变化的讨论是正确的。

$-C$（Z）取代基嗜双烯试剂，由于其LUMO能级降低，使得反应容易在它的 LUMO 与双烯的 HOMO 间发生，而且由于此时 HOMO—LUMO 间的能级差比未取代时要小，因此可以预期反应速度将增大〔见图11—15(b)〕。另一方面，如果嗜双烯试剂带有$+C$（$\ddot{X}$）取代基，而双烯带有$-C$（Z）取代基，则反应可能在前者的HOMO与后者的LUMO间发生，反应速度也将加快〔见图11—15(c)〕。

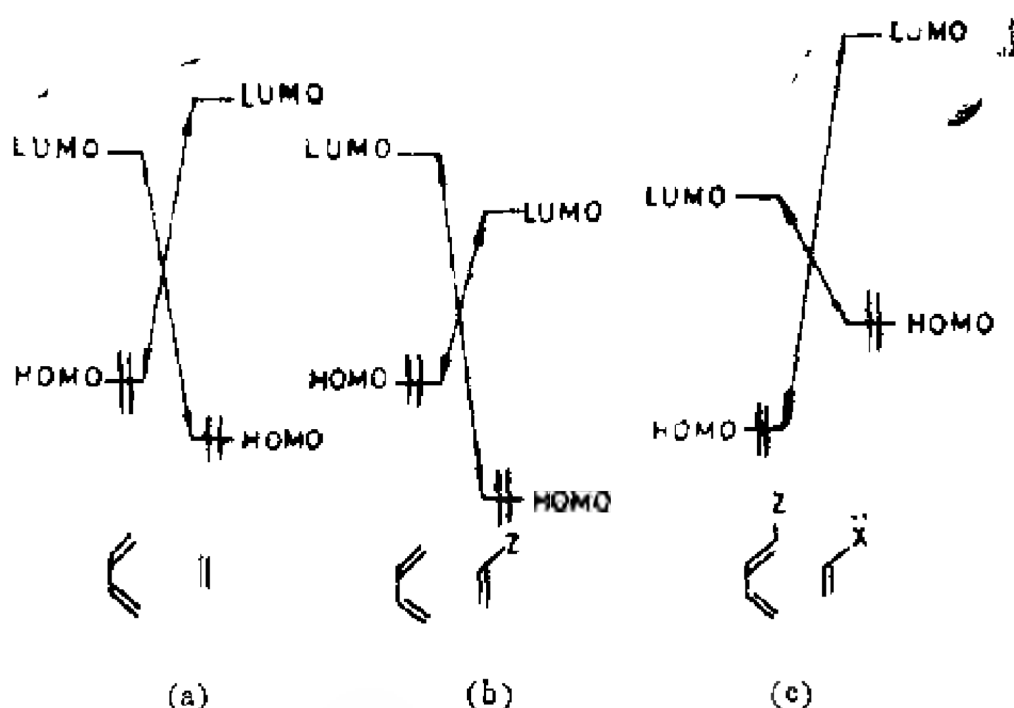


图11—15　Diels—Alder反应中的前线轨道相互作用

实验事实支持上述论断。在迭代苯与烯烃的1,3偶极环的加成反应中，当以log K对烯烃的HOMO能级作图时，得到U字形的曲线（见图11—16）。这表明，当HOMO能级低

时(Z—取代)，由于LUMO能级也低，反应在迭代苯的HOMO与烯烃的LUMO间发生〔图11—15(b)〕，当HOMO能级高时($\ddot{X}$—取代)，反应在迭代苯的LUMO与烯烃的HOMO间发生〔图11—15(c)〕，两者都比无取代基时的反应速度快。

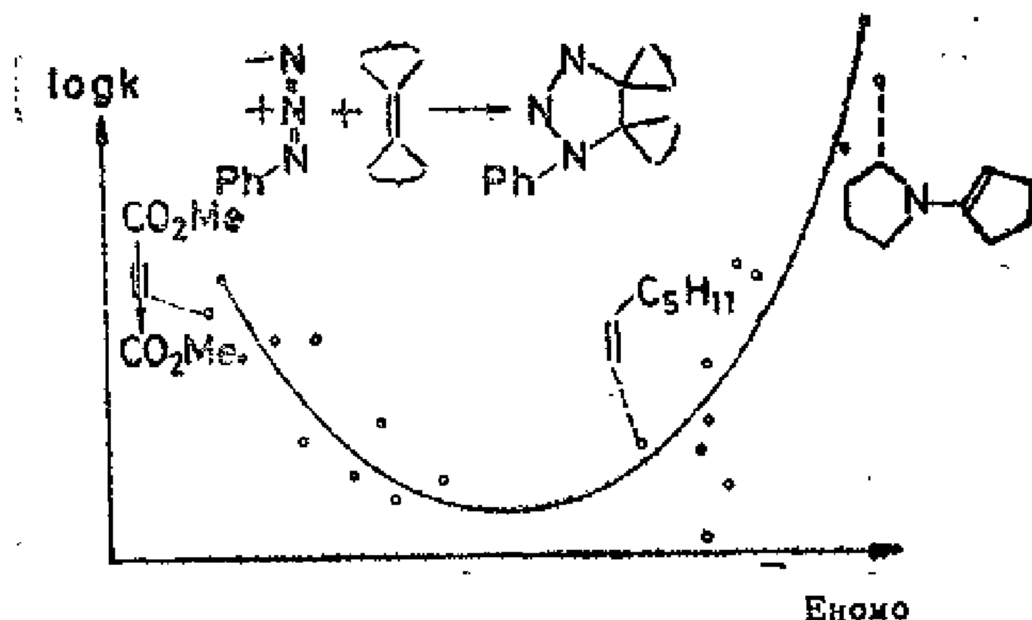
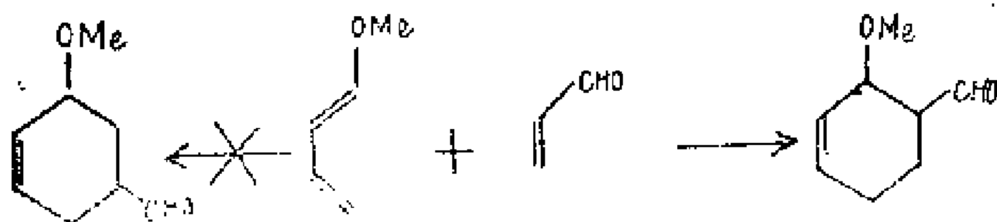


图11—16　1，3—偶极环加成反应中烯烃HOMO能级与反应速度的关系

3．环加成反应中的定向选择性

在环加成反应中，当双烯和嗜双烯试剂都常有取代基使分子不对称时，加成反应可能以不同的取向发生，例如，甲氧基丁二烯与丙烯醛反应时，只得到邻位加成物而得不到间位加成物：



这种选择性称为定向选择性。定向选择性可以通过比较反应物前线轨道系数的大小来决定，反应应在两个反应物的前线轨道系数最大的原子间发生。上述两个反应物的前线轨道能级和系数示于图11—17中，显然反应应在甲氧基丁二烯的

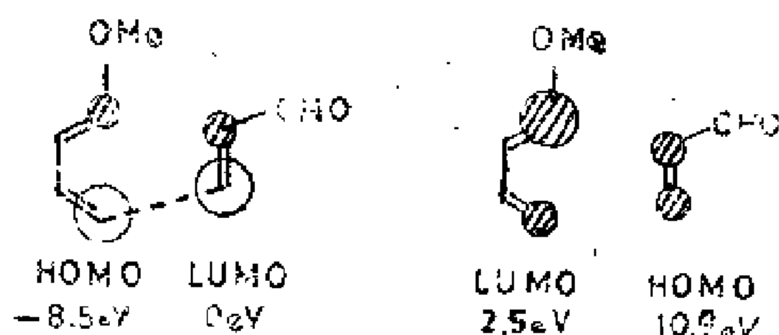
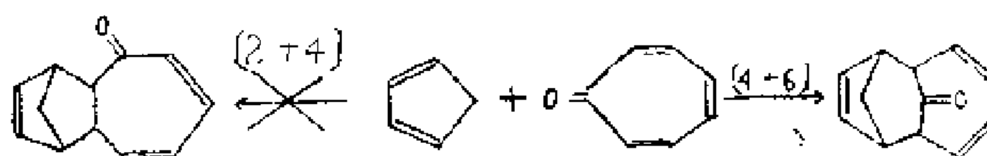


图11—17 甲氧基丁二烯与丙烯醛前线轨道的相互作用

HOMO与丙烯醛的LUMO间发生(因为这种作用方式的能级差小，只有8.5eV，而另一种作用方式的能级差多达13.4eV)，并按虚线所示的方式定位。

4. 周环反应的周长选择性

这是一种特殊的位置选择性，讨论当一个长的共轭体系参与周环反应时，到底是整个共轭体系还是共轭体系中的一部分参加反应的问题。例如，在环戊二烯与䓬酮的环加成反应中，〔2S＋4S〕和〔4S＋6S〕都是基态对称性允许的，按Woodward—Hoffmann规则无法加以区别，但实际上只有〔4S＋6S〕反应发生，〔2S＋4S〕反应并不发生：



用前线轨道理论很容易对这种周长选择性做出解释，因为䓬酮2,7位的前线分子轨道系数比其它位置的系数大得多，3位的系数很小，所以反应显然应当在2,7位发生，而不在2,3位发生，见图11—18。

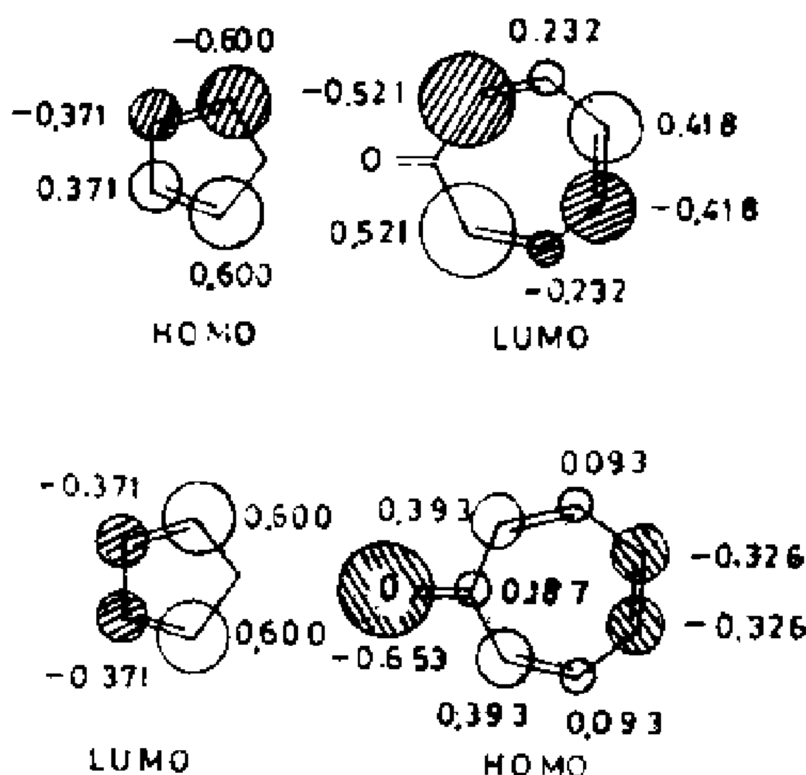


图11—18　环戊二烯和䓬酮的前线轨道

通常，共轭体系两端的原子的前线轨道系数都较大，因此周环反应一般都在两端发生。

五、离 子 反 应

离子反应可用前线电子密度ρ_f（由HOMO系数的平方与该轨道中的电子数相乘而得）作为反应活性指数。为简便起

见，亦可把HOMO和LUMO的系数直接作为反应活性指数。图11—19 (a)和(b)分别列出了若干芳香族化合物的HOMO和 LUMO 系数，箭头标出实验测出的反应位置。可以看出，前线轨道理论对芳香族取代反应的定位效应给予了极为满意的解释。

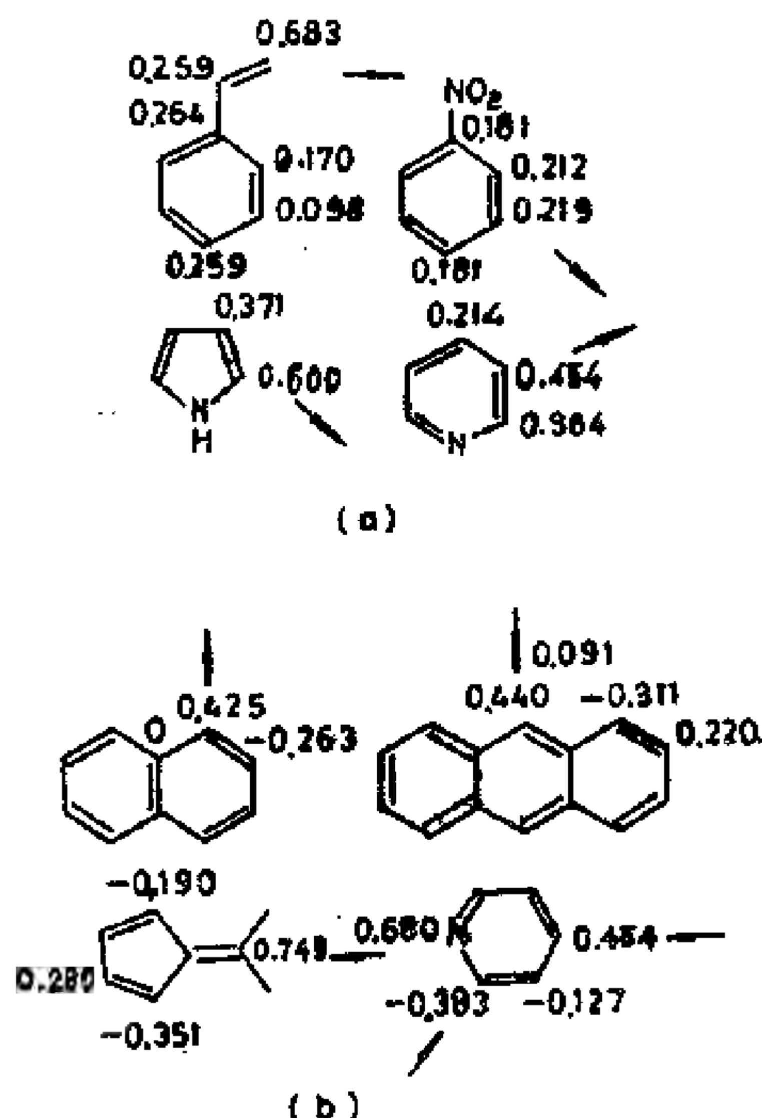


图11—19　(a)芳香族化合物的HOMO系数和亲电取代反应活性位置
(b)芳香族化合物的LUMO系数和亲核取代反应活性位置

按照前线轨道理论，双分子亲核取代反应（S_N2）是在反应物的 LUMO 与亲核试剂的 HOMO 间发生重迭。由于 LUMO的反键特性，只有当构型翻转时才能产生同相位重迭，因此饱和碳原子上S_N2 反应总是伴随着构型翻转（Walden转化）的，如图11—20所示。

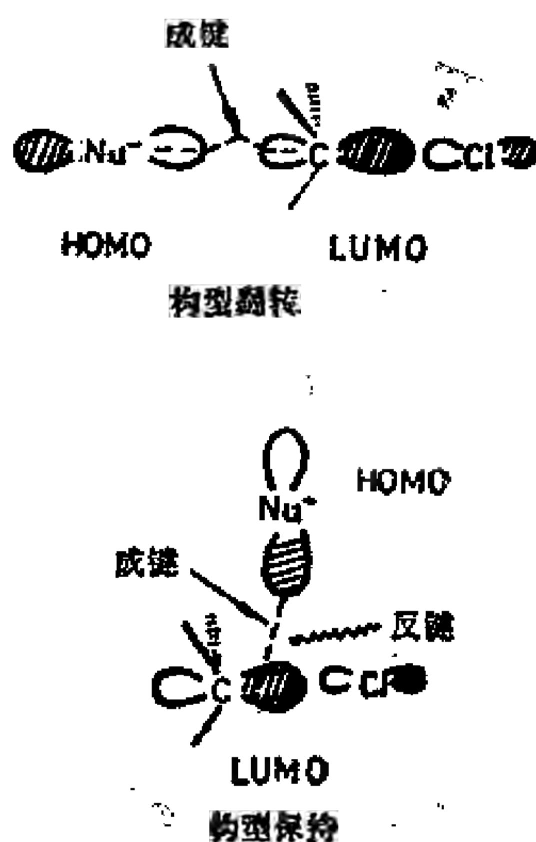


图11—20　SN2反应的前线轨道

而双分子亲电反应S_E2由于涉及的是反应物的 HOMO，构型翻转与否均可产生同相位重迭，因此下列 S_E2 反应产物是两种构型的混合物，如图11—21所示。

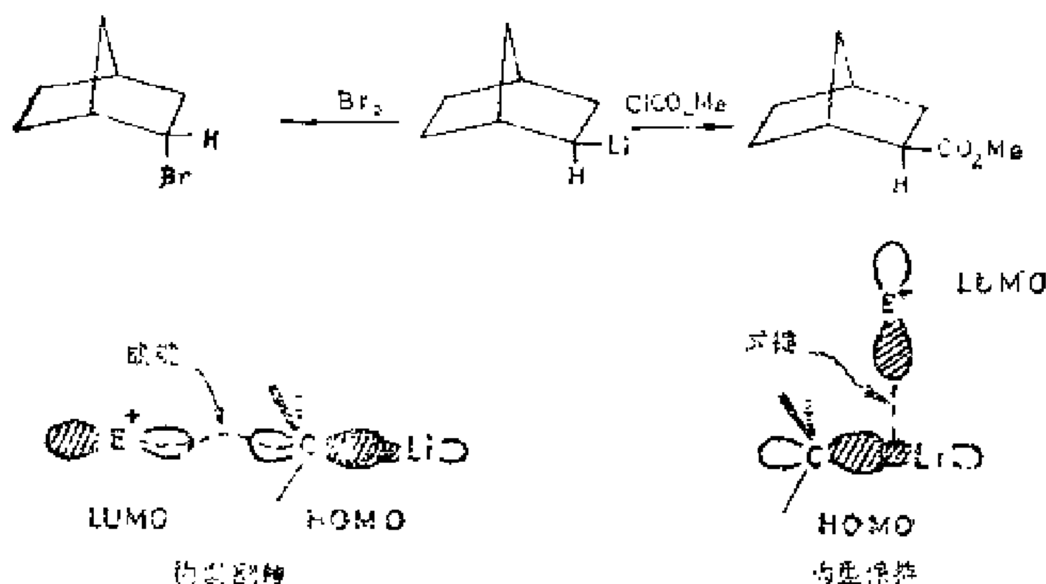


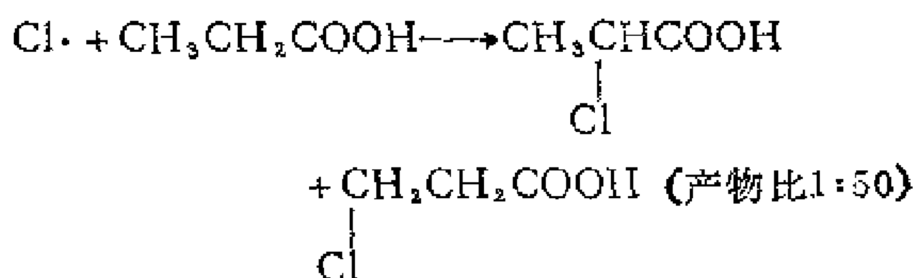
图11—21　S_E2反应的前线轨道

六、自由基反应

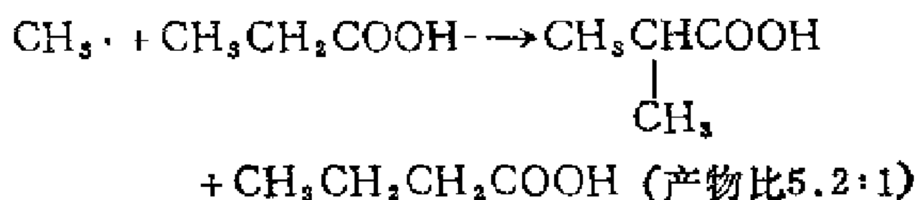
自由基反应的情况比较复杂，单(电子)占据轨道SOMO既可能与反应物的HOMO，又可能与反应物的 LUMO 发生重迭（见图11—22）。

1．在自由基夺氢反应中，自由基R·可能进攻C—H键的σ*或σ轨道，由于σ*能量很高，所以可以假定R·进攻σ轨道，即反应物的HOMO，故R·是亲电性的〔见图11—22(b)〕。实验证明了这一点，而且R·亲电性越强，SOMO能级越低。

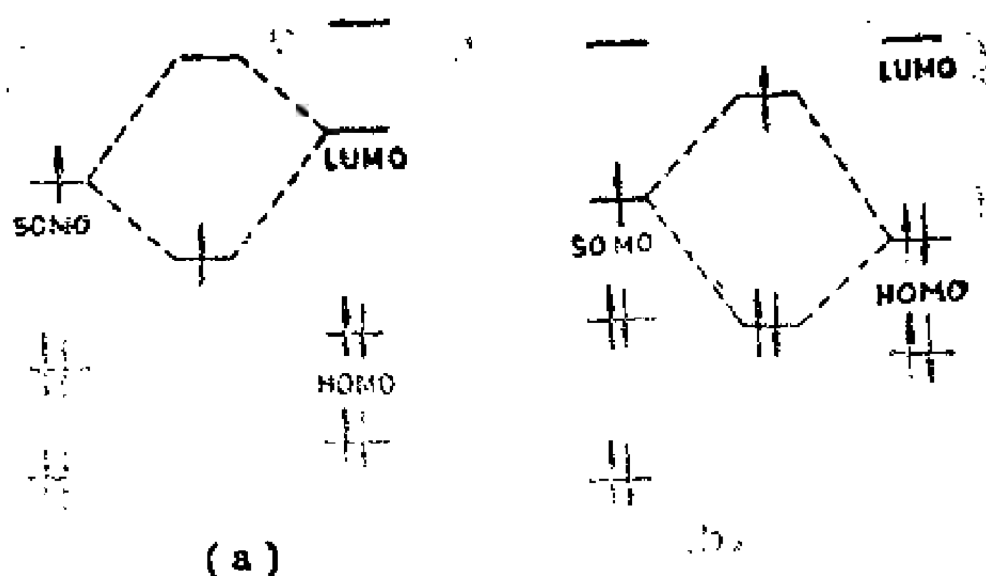
例如丙酸与不同自由基的取代反应在不同的位置上发生：



$$Cl\cdot + CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3CH(Cl)COOH + CH_2(Cl)CH_2COOH \quad (产物比1:50)$$



$$CH_3\cdot + CH_3CH_2COOH \longrightarrow CH_3CH(CH_3)COOH + CH_3CH_2CH_2COOH \quad (产物比5.2:1)$$



(a) 亲核性自由基　　(b) 亲电性自由基

图11—22　自由基反应中的前线轨道

即Cl·优先进攻丙酸的β位，而CH_3·则优先进攻α位，这是由于Cl·的亲电性比CH_3强，有较低的SOMO，而丙酸α位的C—H键与Z取代基羰基共轭，其HOMO和LUMO能级均比β—位的低，于是就得到了上述实验结果（见图11—23）。

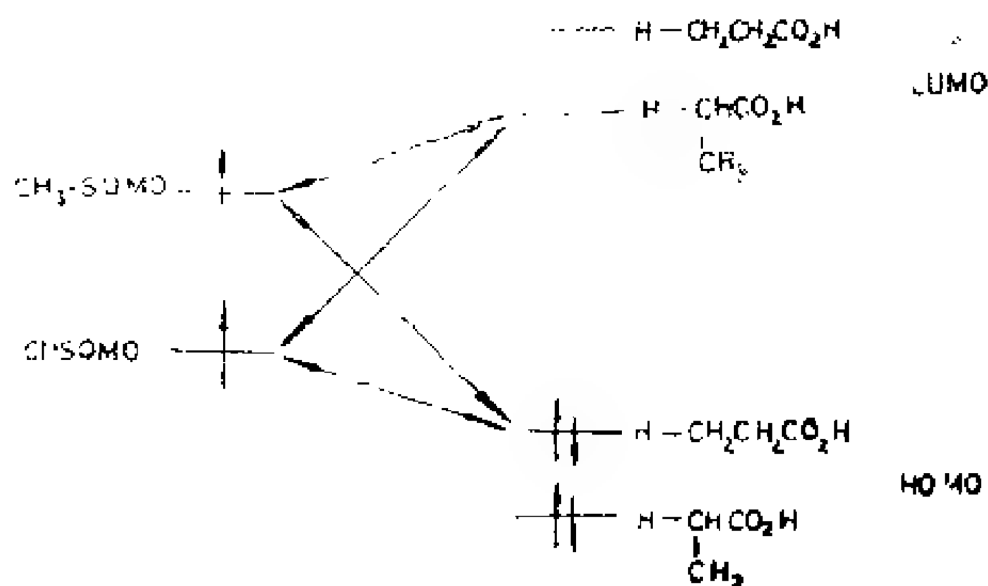


图11—23 CH_3·和Cl·对丙酸取代反应的前线轨道

2．因为芳环的LUMO能级比C—H键的LUMO能级低，所以烷基在对芳环的加成反应中表现为亲核性自由基（见图11—22(a)）。

烷基上取代基越多，亲核性越强。如P—取代吡啶正离子，当x＝CN时，它的LUMO显然要比x＝MeO时低，因此，叔丁基取代吡啶正离子的反应，当x＝CN时要比x＝MeO时快35000倍，而甲基只快46倍，表明SOMO能级越高，反应的选择性越强（见表11—3）。

表11—3 烷基对P—取代吡啶正离子的相对反应速率

R·	Me·	n—Pr·	n—Bu·	S—Bu·	t—Bu·
Kx=CN/Kx=MeO	46	164	203	1.3×10^4	3.5×10^5
SOMO能级(—IP,eV)	−9.8	−8.1	−8.0	−7.4	−6.9

3．自由基对芳烃取代反应的定位效应可以由芳环分子的前线轨道系数来决定。对于交替烃来说，HOMO和LUMO

对应的原子轨道系数的绝对值相同，不论自由基的SOMO与哪一个轨道重迭，均得到相同的结论，例如：



但是，当芳环上带有取代基时，自由基定位的选择性变化较大。

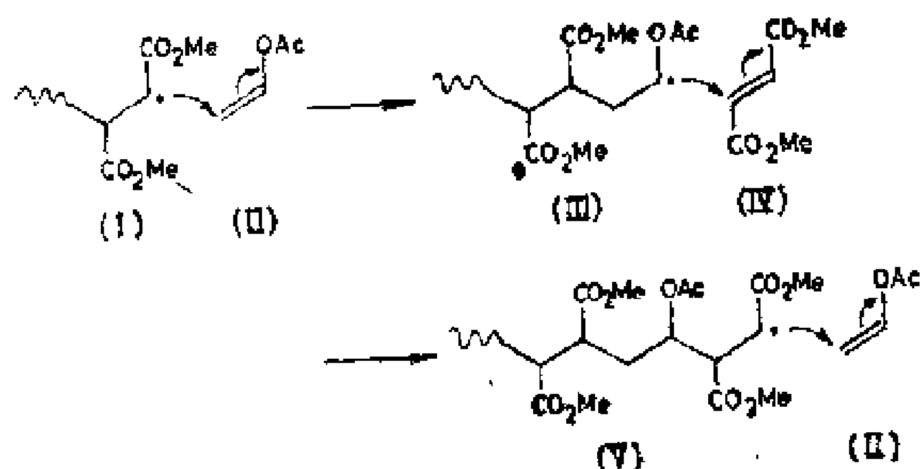
对于$\ddot{X}$—取代的芳烃来说，例如苯甲醚，当自由基的SOMO能级降低时，邻对位取代的比例增大。这是因为$\ddot{X}$取代使芳环的HOMO能级升高，因此，SOMO能级越低越有利于按亲电特性反应（见表11—4）。

表11—4　不同自由基对苯甲醚取代的定位效应

R·	邻位 %	间位 %	对位 %	$\frac{邻\%+2对\%}{间\%}$	SOMO能级 (eV)
Me_3Si·	62	31	7	2.5	−7
环己基·	67	28	5	2.8	−7.8
Ph·	69	18	13	5.3	−9.2
Me·	74	15	11	6.4	−9.8
HO_2CCH_2·	78	5	17	22.4	−10.9

4. 自由基加成反应也在前线轨道系数最大的位置上发生。对于C—和Z—取代的烯烃，不论HOMO或LUMO，都是未取代一端的前线轨道系数大，故反应主要在不带取代基的一端发生。

自由基加成反应的定位效应在自由基聚合反应中有重要的意义。例如反丁烯二酸二甲酯自由基（Ⅰ），由于具有正取代基，SOMO能级较低，是一个亲电性的自由基；而自由基（Ⅱ），由于具有$\ddot{X}$—取代基，SOMO能级较高，是一个亲核性的自由基。另一方面，醋酸（Ⅱ）具有$\ddot{X}$—取代基，HOMO能级较高，反丁烯二酸二甲酯（Ⅳ）具有Z—取代基，LUMO能量较低，因此在（Ⅱ）和（Ⅳ）混合物的聚合反应中，主要得到交替共聚物：



前线轨道理论的成功归因于它抓住了化学反应过程中的主要矛盾和它的简捷性，即在许多情况下能够正确地反映化学反应的本质并使量子化学与化学实验相结合，为我们提供许多有用的信息。但是，由于前线轨道理论是如此简化的一个量子化学方法，它必然有许多例外。例如，前线轨道理论实际上并没有涉及过渡态，忽略了所有其它轨道的相互作用以及前线轨道理论没有涉及空间效应等。所以在应用时仍有一定的局限性。但是只要注意到这些局限性，正确地使用前线轨道理论，那么它对有机化学工作者一定会大有助益的。

第十二章

分子轨道理论与有机合成

著名的分子轨道对称性守恒原理就是在结构复杂的维生素 B_{12}的全合成的过程中产生的；与此同时，维生素 B_{12}也是在初生的分子轨道对称性守恒原理的指导下全合成的。因此，分子轨道理论与有机合成乃至药物合成的密切关系是可想而知的。

一、阐明过渡金属原子的催化机理

由于过渡金属原子在价电子层有五个 d 轨道，这些 d 轨道具有正的瓣和负的瓣，有充满电子的，也可能有空着的（因元素而异），并伸向空间的各个方位，因此就提供了多样化的对称性条件。本来受到对称性禁阻的反应物分子，通过过渡金属原子d轨道的“天堑变通途”的桥梁作用，使其电子能够在满足对称性要求的情况下彼此相互转移，而使反应得以顺利进行。过渡金属原子的 d 轨道如图12—1 所示。

例如在烯烃和氢的加成反应中，分子轨道的对称性情况如图12—2 所示。

在图12—2 中，充满电子的成键轨道用实线画，空着的反键轨道用虚线画。烯烃分子的 π 成键轨道和氢分子的 σ 成

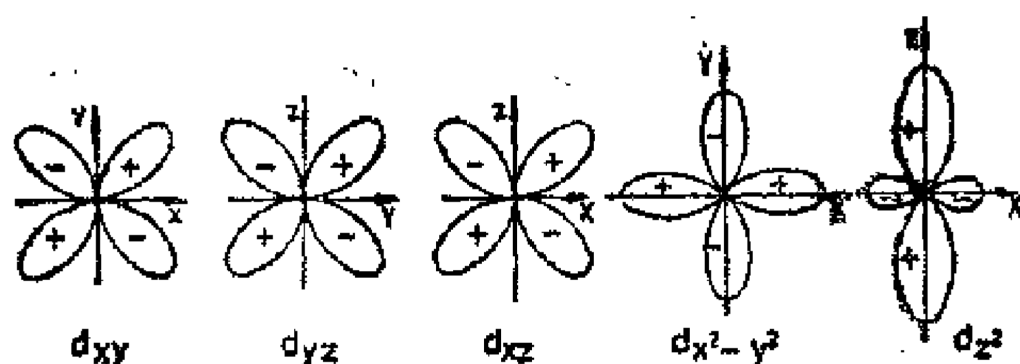


图12—1 过渡金属原子的 d 轨道

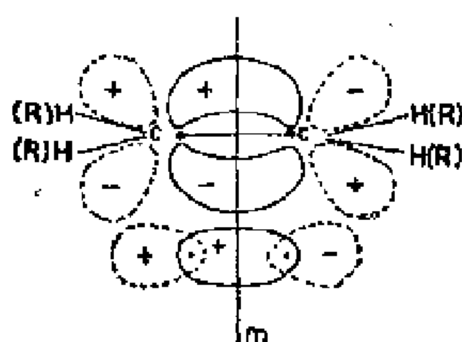


图12—2 烯烃和氢加成时的轨道对称性

键轨道都已各自填充了两个电子，由于 Pauli 不相容原理的限制，在它们之间是不能发生电子转移的。氢分子的σ成键轨道对镜面m呈对称，而烯烃分子的π^*反键轨道对镜面m呈反对称，二者的对称性不同，因此，氢分子的σ成键轨道中的电子不能流向烯烃分子的π^*反键轨道。同样，烯烃分子的π成键轨道对镜面m呈对称，氢分子的σ^*反键轨道对镜面m呈反对称，因此，烯烃分子的π成键轨道中的电子也不能流向氢分子的σ^*反键轨道。由此可见，烯烃和氢的加成反应属于对称性禁阻的反应，故在基态和没有催化剂存在的情况下，该反应是不能发生的。

但是，在有过渡金属镍原子存在的情况下，一个氢分子就首先与一个镍原子结合，镍原子的d轨道和氢分子的σ^*反键轨道的对称性相同（二者均对镜面m呈反对称），故它可以直接与氢分子反应。电子从镍原子的占据的d轨道流入

到氢分子的空着的 σ* 反键轨道，导致氢分子离解为分离的两个氢原子，并与镍原子相结合，如图12—3所示。然后两个氢原子便可以同时转移到一个烯烃分子上去，其中所有的步骤都是对称性允许的。

与此同时，镍原子的d轨道还与烯烃分子中的π轨道络合，使烯烃分子的碳—碳π键被活化，这就为烯烃分子的双键打开而与氢起加成反应创造了条件，如图12—4所示。

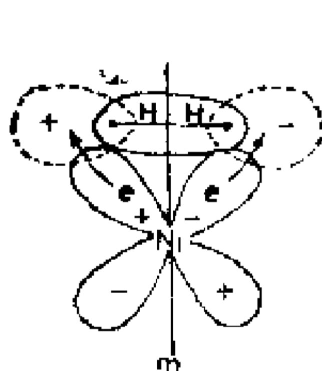


图12—3 镍原子对氢分子σ键的活化

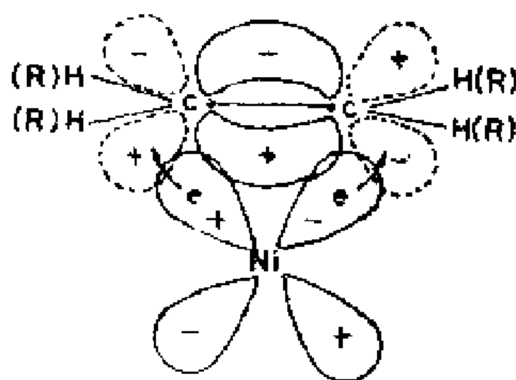


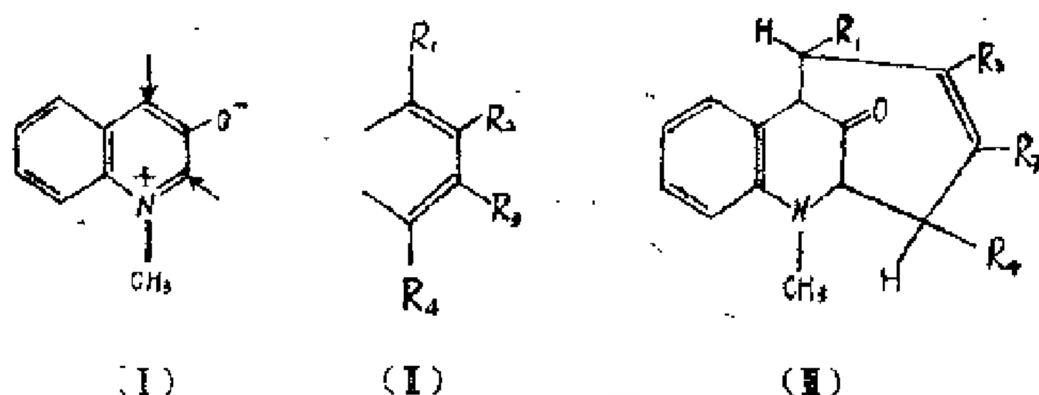
图12—4 镍原子对烯烃分子中π键的活化

由此可见，过渡金属镍原子既活化了氢分子，又活化了烯烃分子，使原来是对称性禁阻的反应转化为对称性允许的反应，使原来在一般条件下很难发生的反应得以顺利进行，这就是过渡金属原子在化学反应中的催化作用的机理。

二、用分子轨道理论指导有机合成路线[48]

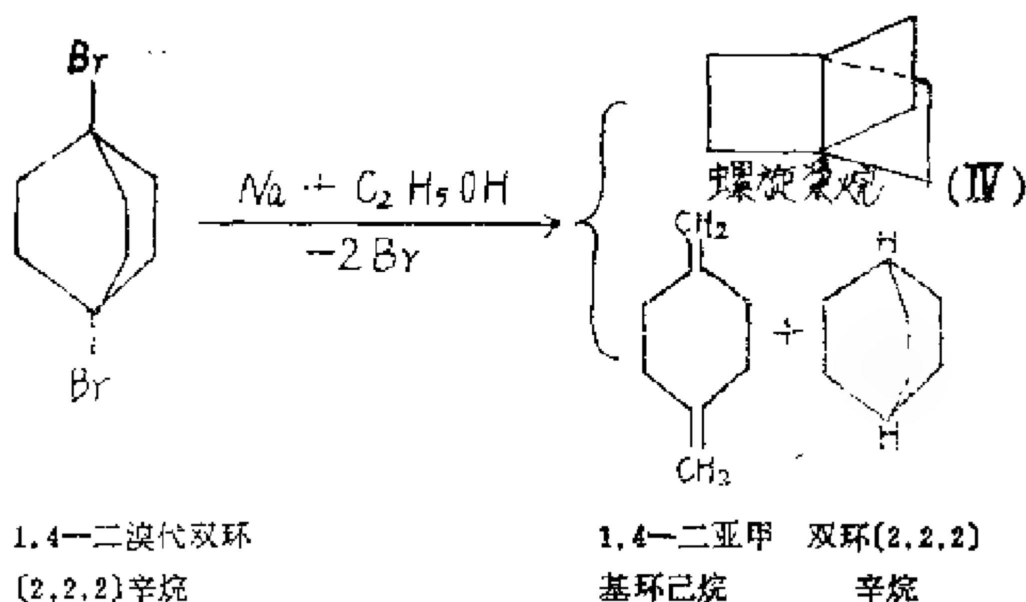
目前，分子轨道计算已逐渐成为指导有机合成路线的方法。

例1　用前线轨道法(FMO)计算，知道(Ⅰ)的HOMO可与(Ⅱ)($R_1=R_2=R_3=R_4=H$)的LUMO作用；(Ⅱ)的HOMO可与(Ⅰ)的LUMO作用。实验结果证明确系如此，从而合成了许多化合物(Ⅲ)。



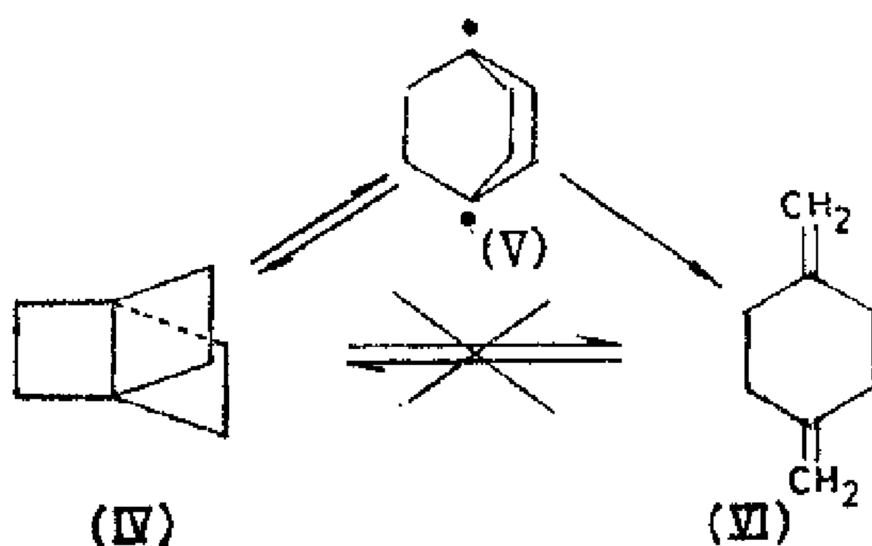
(Ⅰ)　　(Ⅱ)　　(Ⅲ)

例2　多年来人们试探用1,4—二溴代双环〔2,2,2〕辛烷合成高应力的三员小环化合物螺旋桨烷(Ⅳ)未得成功，实际上所得到的产物都是1,4—二亚甲基环己烷和双环〔2,2,2〕辛烷：



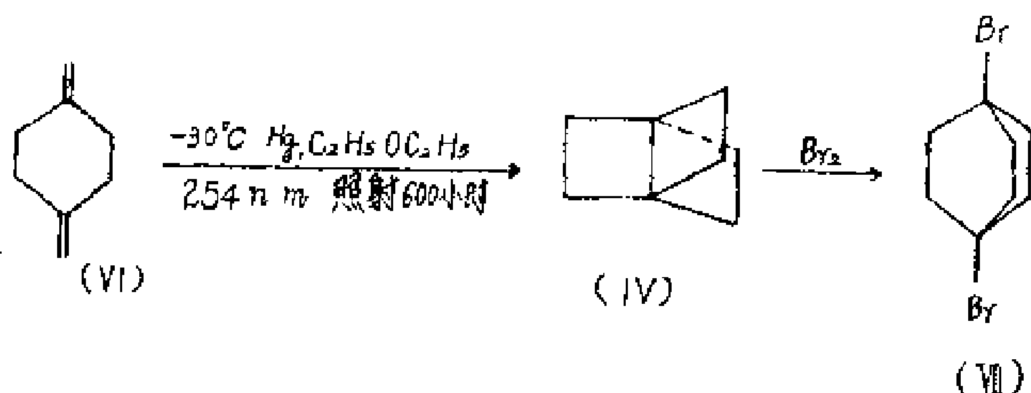
1,4—二溴代双环〔2,2,2〕辛烷　　1,4—二亚甲基环己烷　　双环〔2,2,2〕辛烷

运用分子轨道法来计算，便知道Ⅳ与Ⅴ的能量相仿，即它们互相转化的能障极小，亦即(Ⅳ)的 HOMO与(Ⅴ)的 LUMO的对称性相同并且能量极为接近，因而它们极易发生互变异构反应。而环己烷—1,4—双自由基（Ⅴ）转变成1,4—二亚甲基环己烷（Ⅵ）是对称性允许的放热反应，故可顺利地进行到底。又因为由1,4—二亚甲基环己烷（Ⅵ）转变成螺旋桨烷（Ⅳ）相当于两个乙烯分子进行环加成生成环丁烷的反应，其逆过程相当于环丁烷变成二个乙烯分子的反应，故在温热条件下属于对称性禁阻的反应。(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)三者在温热条件下的相互转化关系如下式所示：



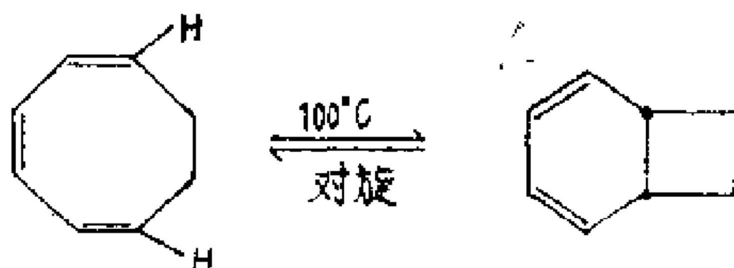
由上式不难看出，当试探合成（Ⅳ）时，最后产物总是Ⅵ，这是完全合乎道理的，是名正言顺的。因此，要想合成螺旋桨烷（Ⅳ）得到成功，必须改变原料，以避免形成双自由基（Ⅴ）。又因为在光照条件下由（Ⅵ）转变成（Ⅳ）是对称性允许的反应，并且经计算，（Ⅳ）在室温条件下的半衰期只有半小时，故若想由（Ⅵ）转变成（Ⅳ）获得成功，必须

采用低温和光照的条件。在上述分子轨道理论的指导下，将（Ⅵ）在低温下（−30℃）用紫外光（254nm）照射600小时，果然得到了（Ⅳ），用溴俘获则得到（Ⅶ）。这是用分子轨道理论指导有机合成路线的一个极为成功的例子。



三、用分子轨道理论指导立体定向合成

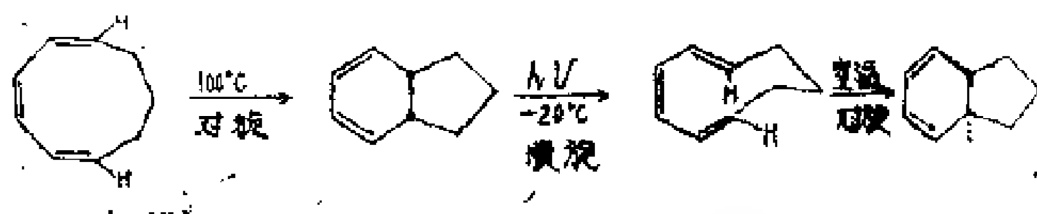
例1 环辛三烯异构成为双环己二烯的反应：



左端“开链物”是（4n+2）体系，热异构化以对旋方式发生，得到的产物中桥上的两个氢原子都在双环体系的同一侧，完全符合分子轨道对称性守恒原理的预言。

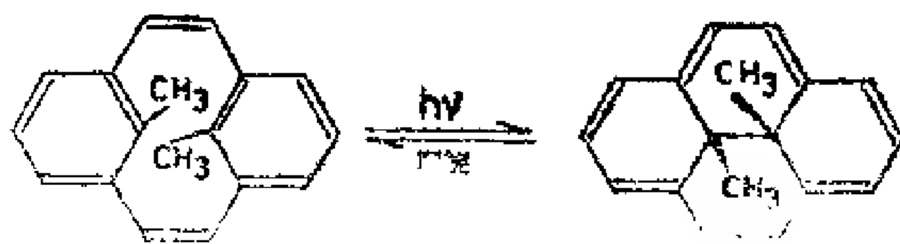
例2 从全顺式1，3，5—环壬三烯开始的连续发生的电环

转化则是一个更加鲜明有趣的例证：



在不同条件下依次发生的关环、开环和再关环，每一步的反应方式都与理论的预言相一致，均得到了预料之中的相应的产物。

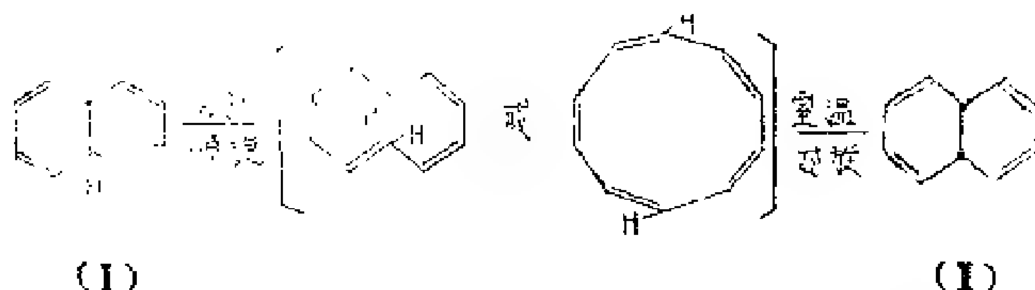
例3 在下面的二苯乙烯体系中，观察到了顺旋的光化学平衡。



尽管这个分子的空间条件很苛刻，但反应仍是按照理论预期的顺旋方式发生，给出了一个甲基在上，一个甲基在下的顺旋产物。

例4 近来有人发表了不稳定的环癸五烯的合成。环癸五烯是十元的芳环，故人们对其合成很感兴趣。这里并没有分离出稳定的环癸五烯，而是根据对反应物光异构化的可能历程的考察，推断环癸五烯应作为反应中间体存在于体系中，如反式的双环四烯（Ⅰ）在光解时，应该顺旋开环为所预期的产物之一（顺旋可有两种方式，一种是一同向左旋，一种是一同向右旋，这两种顺旋方式的产物有时是可以区别的），这两种中间体都是环癸五烯，其中任何一种在受热时均应对

旋关环为顺式的双环四烯（Ⅱ）：



（Ⅰ）　　　　　　　　（Ⅱ）

事实上的确发现，在－190℃下光解时得不到的顺式产物（Ⅱ），而在把溶液加热到室温后，则正如所预想的得到了（Ⅱ），这就证明了不稳定的环癸五烯的存在。

例5　人工全合成维生素 B_{12} 的研究工作也是用分子轨道对称性守恒原理作指导获得成功的。维生素 B_{12} 是用来治疗恶性贫血和肝炎病症的药物，它是一个结构十分复杂的分子。来自十九个国家的九十九名化学家经过十一年的共同努力，终于在1973年1月宣布已成功地合成了维生素 B_{12}。此项工作主要是在美国哈佛大学的Woodward和瑞士苏黎世的联邦工科大学的Eschenmoser的领导下进行的。

维生素 B_{12} 是已知的唯一含有一个金属原子钴的维生素。这个钴原子被四个含氮的带有取代基的并且相互连接着的五角环围绕着，同时，在共轭平面的两侧，它还分别与一个CN和一个连在D环上的特殊的核苷酸分子中的N原子络合，如图12—5所示。

维生素 B_{12} 的全合成要经过一系列的复杂步骤，产生一个四环的化合物需要37个步骤。由于它是合成最后步骤的墙角石，所以Woodward把它命名为β—角降甾酮(Corrmorsterone)。再经过14个步骤的顺序反应，这个合成就完成了。

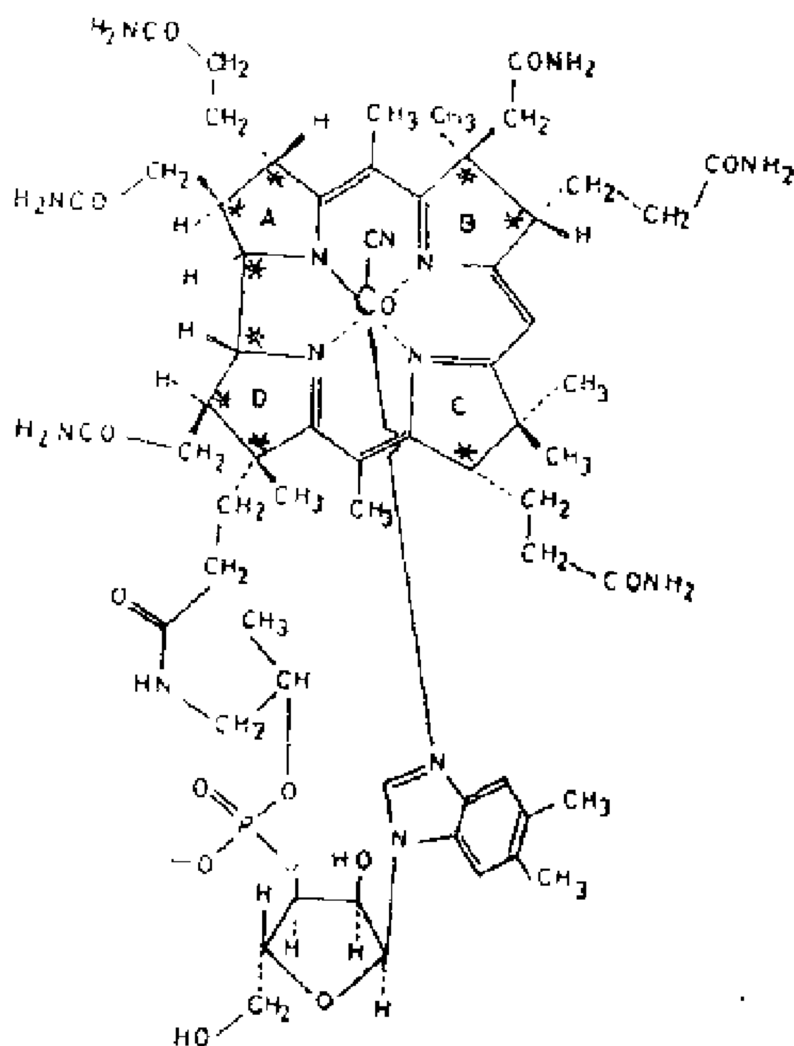
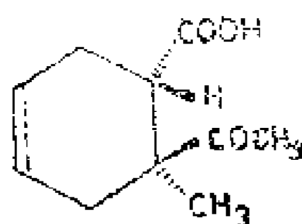


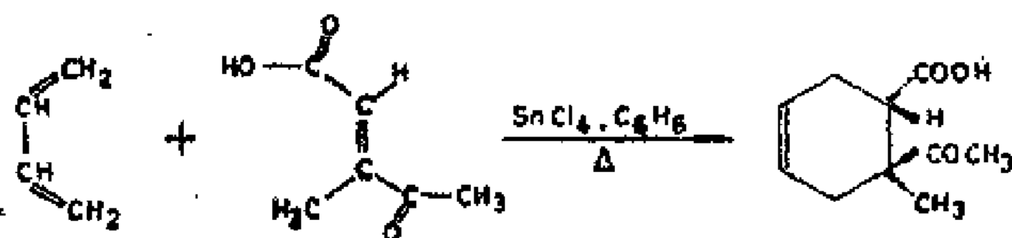
图12—5 维生素B_{12}的结构式

X 射线结晶学分析表明，全合成的维生素 B_{12}的结构和天然的维生素 B_{12}的结构完全相同。

维生素B_{12}的关键中间体钴别酸(Cobyticacid)有 9 个手性碳原子，若按理论计算，可有 512 个旋光异构体。因此，在合成维生素 B_{12}时，要求每一步反应都朝向指定的立体结构，否则所得到的产物就不会与维生素 B_{12}相同，这就给全合成工作带来极大困难。在分子轨道对称性守恒原理的指导

下，采用立体定向合成技术，并应用新型的有机试剂，终于使维生素 B_{12} 的全合成得到成功。这里对合成步骤不能一一介绍，只说明其中的一步，如在合成B环的过程中，要求经过一个具有稳定立体结构的中间产物。它有两个手性碳原子，可有四种旋光异构体。以分子轨道对称性守恒原理作指导，选用如下反应获得成功[49]：



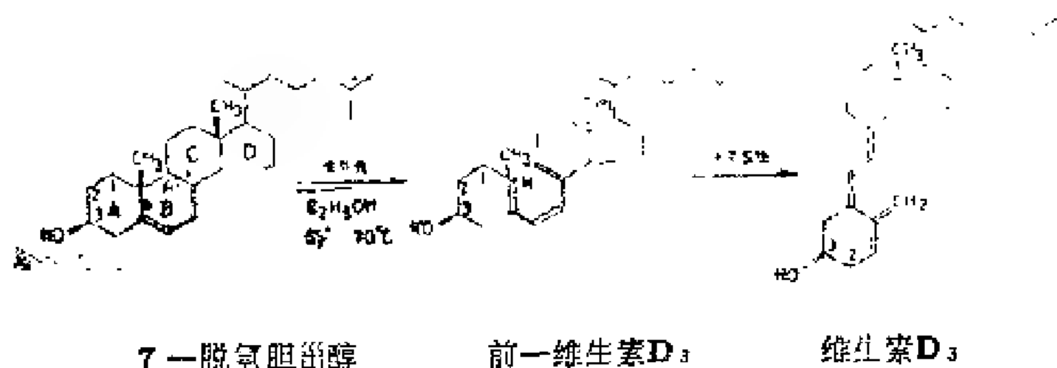


这是一个共轭二烯和一个取代烯烃（亲二烯体）形成环已烯衍生物的反应，因而是一个Diels—Alder反应，也是一个在加热条件下发生的(4+2)环加成反应。根据(i+j)环加成反应的Woodward—Hoffmann规则，当(i+j)=(4n+2)时，在加热条件下发生同面—同面反应和异面—异面反应。在上述的环加成体系中，π电子数为(i+j)=（4+2）=6，符合（4n+2）规则，在加热条件下必发生同面—同面反应和异面—异面反应。其产物系混旋体，其中只有同面—同面反应的产物才是所预期的中间产物。因为此反应不但对称性允许，而且空间条件也十分有利，故此反应是主反应，其产物的产率较高。而异面—异面反应虽属对称性允许，但空间条件很不利，故此反应系副反应，其产物（即主产物的对

炔体）的产率较低。这种结果正是人们所期望的。这样就在分子轨道对称性守恒原理的指导下，通过合理地选择反应条件，有效地避免了所预期的中间产物的另外两种旋光异构体的生成。这样一来，不但大大地提高了所预期的中间产物的产率，而且还基本上避免了对旋光异构体的麻烦的折分过程。

四、用分子轨道理论指导天然产物的半合成

例1 维生素D并不是一个真正的维生素，它在实质上乃是人体内调节钙和无机磷代谢平衡的内分泌激素的前体。在充分阳光的照射下人体完全可以自己制造这种激素前体，而无需外源性供应。值得注意的是：在人体皮肤中由7—脱氢胆甾醇转变成维生素 D_3 必须有阳光的照射。同样，在由胆甾醇半合成维生素 D_3 的过程中，由中间体 7—脱氢胆甾醇转变成维生素 D_3 也必须用紫外光照射（当然，由麦角甾醇半合成维生素 D_2 也是如此）：



7—脱氢胆甾醇　　　前—维生素D_3　　　维生素D_3

7—脱氢胆甾醇分子中的B环的开环反应规律和环己二烯的

开环反应规律相同，而后者又和己三烯的闭环反应规律相同。因此，B环在基态下发生顺旋开环反应是不可能的，因为这是对称性禁阻的反应。根据电环化和电开环反应的Woodward—Hoffmann规则，只有在光照条件下，B环才能发生顺旋开环反应（因为这是对称性允许的反应），使7—脱氢胆甾醇转变为前—维生素D_3。前—维生素D_3由于空间障碍而很不稳定，易通过〔1,7〕氢的σ键迁移和A环翻转而发生分子重排反应，生成维生素D_3。这是分子轨道对称性守恒原理用于天然产物半合成中的一个例子。

例2 还有人巧妙地利用了几步预想的电环化反应合成了二氢化山道年：



上述反应的第一步，相当于环己二烯的电开环反应，故在光照条件下发生顺旋开环反应，第二步反应相当于己三烯的电环化反应，故在室温条件下发生对旋闭环反应。其中反应物与产物的差别仅在于构型的不同。我们知道许多生物活性分子的性质对于构型极为敏感，由此可以看出分子轨道对称性守恒原理在指导天然产物的半合成中也具有很重要的意义。

第十三章

电荷转移络合物的量子理论

电荷转移络合物（Charge Transfer Complex）是两个价态饱和的（即具有闭壳层电子结构的）分子由于发生相互间的电子转移所产生的相互作用而形成的计量分子络合物。在电荷转移络合物中，一个分子的最高占据轨道中的一个电子转移到另一个分子的最低空轨道中或者该电子往返于这两个前线轨道之间。这样前线电子电荷就会整个地或部分地由一个分子转移到另一个分子上，因而产生电荷转移力把这两个分子维系在一起。其中，给出电子的分子称为电子供给体或施体（Donor），常简称 D；接受电子的分子称为电子接受体（Acceptor），常简称 A。电荷转移络合物亦可称为传荷络合物或电子施受复合物，一般地可表示为D·A。由于原子和离子可看成是一种特殊的分子，所以原子和离子都可以成为D或A。

例如由氨 NH_3 与三氟化硼 BF_3 形成的 $H_3N\cdot BF_3$、由苯ϕH与四氰乙烯TCNE形成的 ϕH·TCNE、由对苯二酚与对苯醌形成的醌氢醌和由淀粉与碘所形成的蓝色物等都是典型的电荷转移络合物，其中氨、苯、对苯二酚和淀粉是电子供体D，而三氟化硼、四氰乙烯、对苯醌和碘则是电子受体A。现将在有机化学中常见的电子供体D和受体A列在表

13—1中。

表13—1 电荷转移络合物中的电子供体D和受体A

电子供给体 D	电子接受体 A
NH_3	BH_3
	NC, NC, C=C, CN, CN
HO, OH	O, O
N, CH_3, CH_3	Cl, Cl, O, O, Cl, Cl
H_3C, CH_3, CH_3	O_2N, NO_2, NO_2
N, H	O, O, O
淀粉	I_2

Benesi和Hildebrand在ϕH和I_2的n$-C_7H_{16}$溶液中发现了新的吸收谱带，这些谱带在单独的ϕH/n$-C_7H_{16}$或I_2/n$-C_7H_{16}$溶液中是不存在的。ϕH·I_2在n$-C_7H_{16}$中的吸收谱带在紫外区，肉眼看不见，所以只有用仪器才能测出。也可以用肉眼发现电荷转移络合物的新的谱带，例如，将TCNE的CH_2Cl_2溶液倒入C_6H_6、$C_6H_4(CH_3)_2$、$C_6H_2(CH_3)_4$和$C_6(CH_3)_6$的CH_2Cl_2溶液中，则混合溶液出现下列各种颜色：



$C_6H_6 \cdot C_2(CN)_4$　　$C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C_2(CN)_4$

黄　　　　　　　　橙



$C_6H_2(CH_3)_4 \cdot C_2(CN)_4$　　$C_6(CH_3)_6 \cdot C_2(CN)_4$

深红　　　　　　　　深紫

混合溶液出现了原来没有的颜色，表示苯和甲基取代苯与四氰乙烯生成了电荷转移络合物。苯环上甲基数愈多，生成的电荷转移络合物的颜色愈深，这表示甲基数增加致使电子转移程度增加。这与“甲基是推电子基团”的传统观念相同。

Mulliken对上述实验表现出极大的兴趣，对此实验现象提出了理论解释，导致其后对电荷转移络合物研究的蓬勃发展。

一、Mulliken的价键理论[50]

Mulliken指出，电荷转移络合物（D·A）的状态由D与A的相互作用的非键态（D·A）和配键态（D^+-A^-）的组态线性组合或共振而成。

所谓非键态是这样的一种状态，D与A接近到电荷转移络合物中的距离，并且D和A都具有与它们在络合物中相同的几何构型。在非键态中，D与A之间没有电子配对或共享引起的作用存在，即其作用的性质是非键的，亦即其作用是一种物理的相互作用：Coulomb 力（离子间的作用力）、Keesom 力（偶极子间的静电作用力）、Debye 力（偶极子与诱导偶极子间的诱导作用力）和London 力（非偶极子间的色散作用力）以及交换D与A中电子时必须保持体系波函数为反对称的 Pauli 排斥力。

所谓配键态是有一个电子从D转移到A。用量子化学的符号表示，上述组态线性组合过程可写为式（13·1），也可用图13—1表示。

$$\underset{\text{电荷转移络合物态}}{\psi(D\cdot A)}=a\underset{\text{非键态}}{\psi_0(D\cdot A)}+b\underset{\text{配键态}}{\psi_1(D^+-A^-)} \qquad (13\cdot1)$$

式（13·1）中的a和b是线性组合系数。

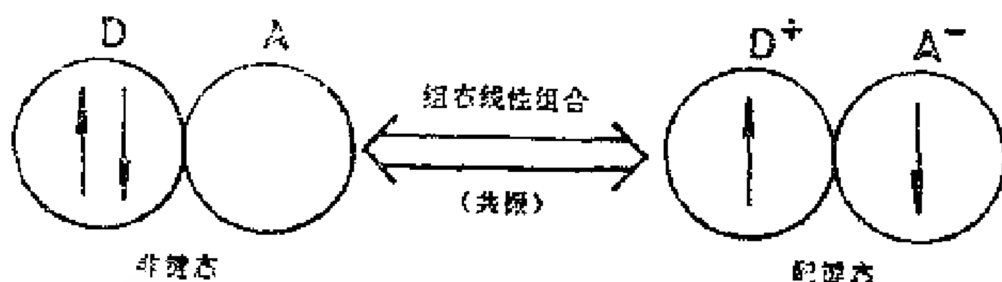


图13—1 电荷转移络合物中的非键态（D,A）和配键态（D^+-A^-）

如何决定ψ(D·A)，即归结为求出a和b。将式(13·1)代入Schrödinger方程，并根据变分原理得体系能量E的两个根E_N和E_E：

$$\begin{cases} E_N=\left\{\frac{1}{2}(E_0+E_1)-S_{01}H_{01}-\left[\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2+\beta_0\beta_1\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \\ \qquad /(1-S_{01}^2) \\ E_E=\left\{\frac{1}{2}(E_0+E_1)-S_{01}H_{01}+\left[\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2+\beta_0\beta_1\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \\ \qquad /(1-S_{01}^2) \end{cases} \qquad (13\cdot2)$$

E_N和E_E各为电荷转移络合物的基态和激发态的能量。式（13·2）中：

$$\Delta E = E_1 - E_0 (\Delta E\text{通常大于零，有时亦可小于零}) \tag{13·3}$$

$$\beta_0 = H_{01} - S_{01}E_0$$

$$\beta_1 = H_{01} - S_{01}E_1 \ (\beta_0 < 0,\ \beta_1 < 0) \tag{13·4}$$

其中：

$$E_0 = H_{00} = \int \psi_0^* H \psi_0 d\tau$$

$$E_1 = H_{11} = \int \psi_1^* H \psi_1 d\tau$$

$$H_{01} = H_{10} = \int \psi_0^* H \psi_1 d\tau = \int \psi_1^* H \psi_0 d\tau$$

S则为重迭积分。有了式（13·2），则不难求出两套线性组合系数（a_N, b_N）和（a_E, b_E），从而求得基态和激发态的态函数：

$$\begin{cases} \psi_N = (\psi_0 + \rho_N \psi_1)/(1 + 2\rho_N S_{01} + \rho_N^2)^{\frac{1}{2}} \\ \psi_E = (\psi_1 - \rho_E \psi_0)/(1 - 2\rho_E S_{01} + \rho_E^2)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{13·5}$$

其中：

$$\begin{cases} \rho_N = b_N/a_N = -(H_{01} - S_{01}E_N)/(E_1 - E_N) \\ \rho_E = -a_E/b_E = (H_{01} - S_{01}E_E)/(E_0 - E_E) \end{cases} \tag{13·6}$$

根据此理论，电荷转移络合物的电荷转移谱带的频率为：

$$h\nu_{CT} = E_E - E_N = 2\left[\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 + \beta_0\beta_1\right]^{\frac{1}{2}} \Big/ (1 - S_{01}^2) \tag{13·7}$$

根据Mulliken理论，电荷转移络合物的各态之间的能量关系如图13－2所示。

如果生成的电荷转移络合物结合得比较弱，则可得比式（13·2）和式（13·5）为简单的近似解。即根据式（13·1）所得的久期行列式有：

$$(E_0 - E)(E_1 - E) = (H_{01} - S_{01}E)^2 \tag{13·8}$$

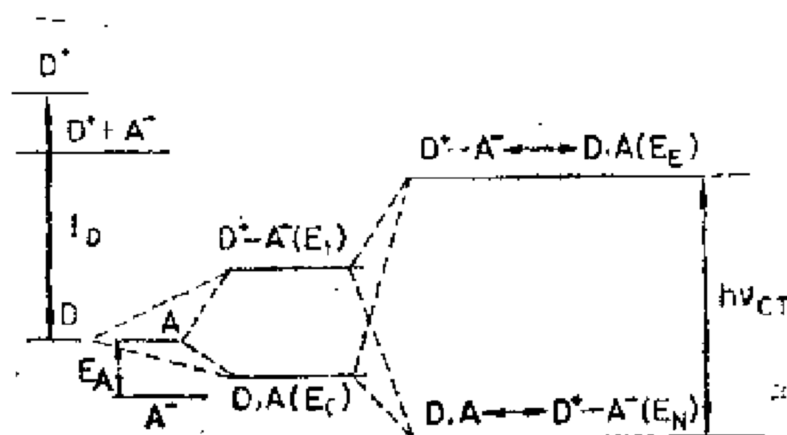


图13—2　电荷转移络合物各态之间的能量关系
（价键理论）

对于弱的电荷转移络合物来说，H_{01}和S_{01}都很小，由此可知E的两个解为：

$$E \approx E_0,\ E_1 \tag{13·9}$$

即一个接近E_0，一个接近E_1。根据上述对解的分析，由式(13·8)得

$$\begin{cases} E_N \cong E_0 - (H_{01} - S_{01}E_0)^2/(E_1 - E_0) \\ E_E \cong E_1 + (H_{01} - S_{01}E_1)^2/(E_1 - E_0) \end{cases} \tag{13·10}$$

而根据式(13·9)，则式(13·6)可化为：

$$\rho_N = -\beta_0/\Delta E;\quad \rho_E = -\beta_1/\Delta E \tag{13·11}$$

二、Flurry的分子轨道理论[51]

在Mulliken于1952年提出电荷转移络合物的价键理论以后，便有人企图用分子轨道理论来描述电子供给体与接受体的相互作用。根据所采用的分子轨道的基波函数和推导中的近似程度，文献中已有数种关于电荷转移络合物的分子轨道

理论。这里只介绍Flurry的分子轨道理论，它有可能广泛地用来计算实际的体系。

Flurry假定，D与A作用生成D·A的能量E由两部分 E^b 和 E^s 组成，即

$$E = E^b + E^s \qquad (13\cdot12)$$

E^b表示轨道键的相互作用，E^s表示静电相互作用。

现在先来求出 E^b 。作为一级近似，假定电荷转移络合物中的分子间键由电子供体D的最高占据轨道ψ_D(HOMO)与电子受体A的最低空轨道ψ_A(LUMO) 的相互作用决定，而D与A中能级较低的轨道间的相互作用未予考虑。由此，可把电荷转移络合物的态函数ψ看成是ψ_D 与 ψ_A 的线性组合，即

$$\psi = a\psi_D + b\psi_A \qquad (13\cdot13)$$

根据类似于前面的变分法步骤，并进一步假定：

$$\int\psi_D^*\psi_A d\tau = \int\psi_A^*\psi_D d\tau = 0$$

$$\int\psi_D^*\psi_D d\tau = \int\psi_A^*\psi_A d\tau = 1 \qquad (13\cdot14)$$

则可得电荷转移络合物的基态能量 E_N^b 和激发态能量 E_E^b 两个根和相应的态函数ψ_N和ψ_E。

由于ψ_N与ψ_E是正交的，同时考虑到式（13·14），所以有$a_E = b_N$和$b_E = -a_N$。为了书写简便，令$a_N = a$和$b_N = b$，则

$$\psi_N = a\psi_D + b\psi_A; \quad \psi_E = b\psi_D - a\psi_A \qquad (13\cdot15)$$

将式（13·15）代入电荷转移络合物的 Schrödinger 方程，经变分法处理，便得

$$\begin{cases} E_N^b = -a^2 I_D - b^2 E_A + 2ab\beta_{DA} \\ E_E^b = -b^2 I_D - a^2 E_A - 2ab\beta_{DA} \end{cases} \qquad (13\cdot16)$$

其中：

$$I_D = -\int \psi_D^* H \psi_D d\tau; \quad E_A = -\int \psi_A^* H \psi_A d\tau;$$

$$\beta_{DA} = \int \psi_D^* H \psi_A d\tau$$

I_D 为电子供体的电离势，E_A 为电子受体的电子亲合势，而 β_{DA} 则表征电子供体D与受体A的交换积分（即共振积分）。

Flurry 假定，当电荷转移络合物在平衡距离时，若一个电子完全从供体D转移到受体A，则其势能为V。按照式（13·14），D·A在基态时，有 b^2 个电子从D转移到A，而在激发态时，有a^2个电子转移。所以

$$E_N^s = -b^2 V; \quad E_E^s = -a^2 V \tag{13·17}$$

因此，根据式（13·12）、（13·16）和（13·17），便可得到电荷转移络合物的基态和激发态的总能量，而电荷转移带的跃迁能量为：

$$h\nu_{CT} = E_E - E_N = (a^2 - b^2)(I_D - E_A - V) - 4ab\beta_{DA} \tag{13·18}$$

通过式(13·13)的久期方程可将系数 a 和 b 表示为 I_D、E_A和β_{DA}的函数。根据式(13·14)和(13·15)，有$a^2 + b^2 = 1$。

根据Flurry的这个理论，电荷转移络合物的各态之间的能量关系可表示在图13—3中。

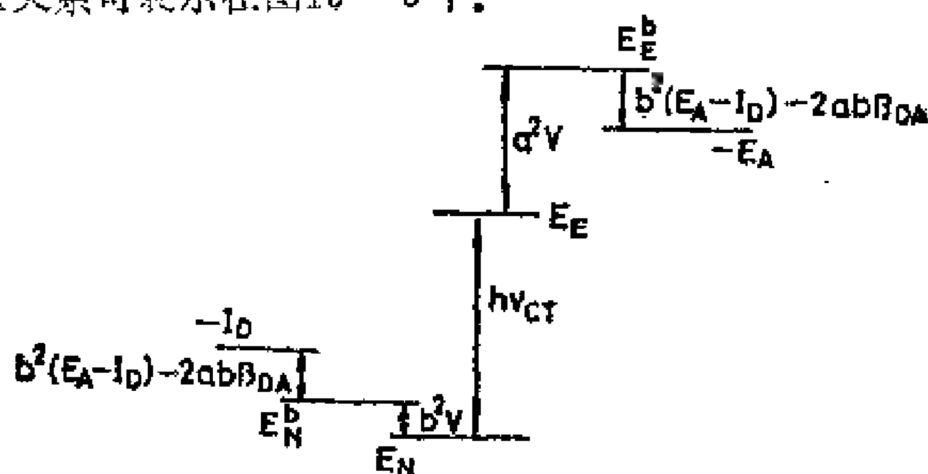


图13—3　电荷转移络合物各态之间的能量关系

三、最大重迭原理

当电子供体D与受体A相互趋近形成电荷转移络合物D·A时，彼此间最可能的取向如何呢？这是众所关心的问题。Mulliken指出，若用S_{DA}表示电荷转移络合物中D的最高占据轨道HOMO与A的最低空轨道LUMO的重迭积分，则电荷转移络合物D·A中电子供体D与受体A的重迭倾向于如此取向，致使S_{DA}有最大值。后人称此为Mulliken取向或最大重迭原理。欲知这个原理的详细论证，可参看文献[52]。

四、D与A之间的络合价的计算

我们曾用扩展的Hückel分子轨道（EHMO）法计算过20种萜类抗癌剂和核酸中5种碱基的分子轨道能级和系数[53]，接着又用全略微分重迭（CNDO）法计算了35种倍半萜类抗癌剂和核酸碱基的分子轨道能级和系数[54]，据此提出了核酸碱基分子的最高占据轨道中的一个电子转移到萜类抗癌剂分子的最低空轨道从而生成电荷转移络合物的可能性。

早在1952年，Mulliken就指出在电荷转移络合物生成过程中轨道对称性的重要性[55]。后来福井謙一也指出："在由电子供给体和电子接受体所构成的分子化合物中，供给体的HOMO和接受体的LUMO做相位相符的重迭是分子化合物稳定的主要因素"[56]。例如对苯二酚的HOMO与对苯醌

的 LUMO 做相位相符的重迭（见图13—4），故醌氢醌是稳定的电荷转移络合物，可以呈绿色结晶状态存在。

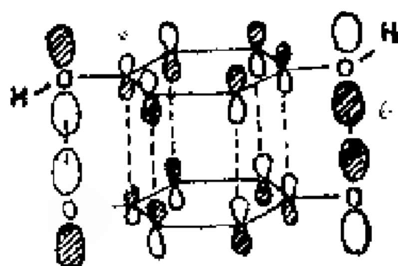


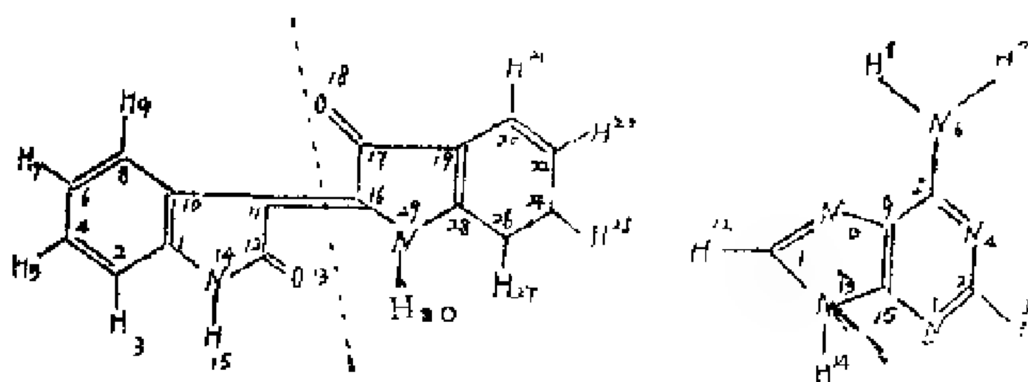
图13—4 对苯二酚的HOMO与对苯醌的LUMO做相位相符的重迭

我们根据上述电荷转移络合物形成时的主要条件——轨道对称性匹配条件，并考虑轨道最大重迭条件和轨道能级近似条件，提出了计算靛玉红（Indirubin）类化合物与核酸中嘌呤碱之间络合价的公式[57]。即把由 CNDO 计算所得到的靛玉红及其异构体和衍生物分子的最低空轨道（LUMO）系数与核酸中嘌呤碱分子的最高占据轨道（HOMO）系数按照靛玉红类药物与受体嘌呤碱最佳重迭方式一一对应相乘，对各项求和再除以双方前线轨道能级差，即可求得二者之间的络合价，即把络合价定义为：

$$V = \frac{\sum C_i C_i'}{E_{LUMO} - E'_{HOMO}}$$

式中，V 为络合价，C_i 为靛玉红类分子的 LUMO 系数，C_i' 为与C_i对应的嘌呤碱分子的 HOMO 系数。E_{LUMO}为靛玉红类分子的LUMO能级，E'_{HOMO} 为嘌呤碱分子的 HOMO 能级。因为波函数的整体符号的选择是任意的，所以由波函数所算得的平均络合价的符号应与活性无关（也是任意的），故只取其绝对值。现以靛玉红与腺嘌呤之间的络合价计算为例具体说明之。

为叙述方便，我们规定在下述靛玉红结构式中左半个分子称左半，右半个分子称右半，朝向读者一面称正面，背向



左半　　右半

靛玉红　　　　腺嘌呤

读者一面称背面。于是，靛玉红右半背面与腺嘌呤正面之间的络合价计算如表13—2所示。

表13—2 靛玉红右半背面与腺嘌呤正面之间的络合价计算

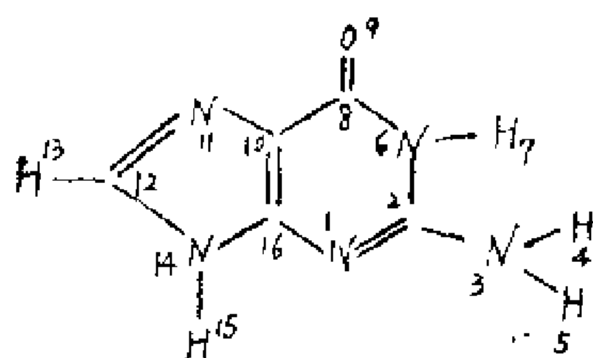
靛玉红右半背面		腺嘌呤正面		$C_iC'_j$
i	C_i	j	C'_j	
26	−0.025984	1	0.384247	−0.009984
24	0.229039	2	0.285991	0.065503
22	−0.074698	4	−0.172005	0.012848
20	−0.187119	5	−0.317227	0.059359
19	0.159608	9	−0.367346	−0.058631
17	0.354732	10	0.322088	0.114255
16	0.364044	11	0.374532	0.136346
29	−0.092335	13	−0.223288	0.020617
28	−0.225729	15	−0.168636	0.038066
$\Sigma C_iC'_j$				0.378379
E_{LUMO}=0.058437哈吹		E'_{HOMO}=−0.369536哈吹		ΔE=0.427974哈吹

$$V_1=\frac{\Sigma C_iC'_j}{E_{LUMO}-E'_{HOMO}}=\frac{0.378379}{0.427974}=0.884117$$

用同法可求得靛玉红右半背面与腺嘌呤背面的络合价 $V_2=0.095847$；靛玉红左半正面与腺嘌呤正面的络合价 $V_3=0.712602$；靛玉红左半正面与腺嘌呤背面的络合价 $V_4=0.196050$，故靛玉红与腺嘌呤之间的平均络合价为：

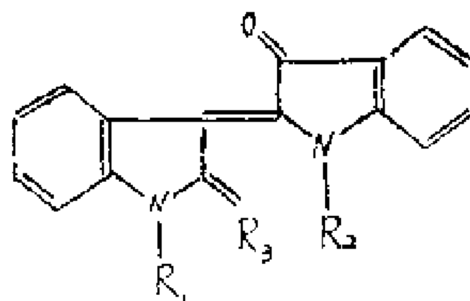
$$\overline{V}_a=\frac{V_1+V_2+V_3+V_4}{4}=0.472154$$

用同法可求得靛玉红与鸟嘌呤之间的平均络合价 $\overline{V}_g=0.509982$。



鸟嘌呤

由此可见：靛玉红与鸟嘌呤的平均络合价比与腺嘌呤的平均络合价大，即靛玉红可选择性地与核酸中的鸟嘌呤络合，故这里以鸟嘌呤作为靛玉红类药物的受体，用上述方法计算靛玉红及其异构体和衍生物与鸟嘌呤之间的平均络合价，均取得了预期的结果（见表13—3）。



（1）$R_1=CH_3$，　$R_2=CH_3$　$R_3=O$

（2）$R_1=CH_3$　$R_2=H$　$R_3=O$

（3）$R_1=C_2H_5$　$R_2=H$　$R_3=O$

（4）$R_1=H$　$R_2=H$　$R_3=O$

(5) $R_1=COCH_3$ $R_2=H$ $R_3=O$

(6) $R_1=CH_3$ $R_2=H$ $R_3=NOH$

(7) $R_1=H$ $R_2=H$ $R_3=NOH$

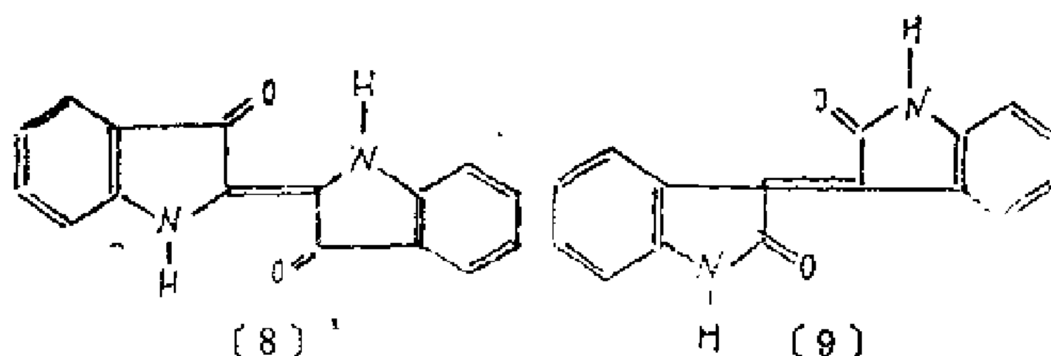


表13—3 靛玉红类化合物(A)与鸟嘌呤(D)之间的平均络合价

化合物编号	化合物名称	平均络合价($\bar{V}$)	对W256抑制率 $(1-T/C)\times100$ (%)
1	N,N'—二甲基靛玉红	0.519	61; 76
2	N 甲基靛玉红	0.512	41.5
3	N—乙基靛玉红	0.511	58
4	靛 玉 红	0.510	27; 30.8
5	N—乙酰基靛玉红	0.508	45
6	N—甲基靛玉红肟	0.484	59; 69
7	靛玉红肟	0.483	45
8	靛 蓝	0.037	0
9	异靛蓝	0.004	0

络合价是D与A双方结合牢固程度的量度，由表13—3可见：靛玉红类化合物（A）与鸟嘌呤（D）之间的平均络合价是靛蓝的13—14倍，故前者与鸟嘌呤络合显示抗肿瘤活性，而后者不与鸟嘌呤络合无抗肿瘤活性。

五、电荷转移络合物的分类

两个化学上价态饱和的分子相互作用形成一个新的分子，这在早期的经典价键理论中是很难设想的。在量子力学价键理论出现之前，Lewis 首先用旧量子论的价键理论对象 $R_3N \cdot BX_3$ 这样的配位化合物的形成提出了解释：在孤立的电子供体 R_3X 中N原子上有一AO（原子轨道）含有一未共享的孤对电子，而在孤立的电子受体 BX_3 中B原子上有一AO是未含电子的空轨道。当 R_3N 与 BX_3 相互接近时，N中孤对电子里的一个电子便转移到B中的空AO上，于是形成一个N和B的共享电子对，即形成了配位键。

电荷转移络合物的Mulliken理论是Lewis配位理论的推广，是一种量子力学理论。Mulliken 对于电荷转移络合物的形成原因做了如下推广：

（1）供体D提供的电子不一定出自其中某原子上的AO的孤对电子，可以出自其中某一成键 MO（分子轨道）——一般说来出自其中的HOMO。

（2）受体A接受电子的空轨道不一定是其中某原子上的空 AO，可以是其中某一反键 MO——一般说来是其中的LUMO。

（3）电子从D转移至A不一定是百分之百完全的，其转移程度可以从0至1。

（4）电荷转移络合物的结构和稳定性不完全由配键态决定，同时也由非键态决定，是一种由配键态和非键态组态混合而使络合物稳定化的量子力学效应。这不仅对非经典的

电荷转移络合物，如$C_6H_6\cdot C_2(CN)_4$是如此，对经典的，如$H_3N\cdot BCl_3$也是如此。

从Mulliken理论出发，主要地可将D·A分成 9 种类型。根据给出电子的HOMO的类型，可将 D 分为 3 种类型，即n、σ和π类型。根据接受电子的LUMO的类型，也可将A分为 3 种类型，即V、σ 和π类型。n 表示原子的未共用电子对，V表示空原子轨道，σ表示分子的σ轨道，π 表示分子的 π 轨道。3 类D与 3 类A相配，得 9 类 D·A ，即表 13—4 的结果，圆括号中的络合物是列举的例子。

nV类是经典的电荷转移络合物，σσ、σπ、πσ 和 ππ 是非经典的，而nσ、nπ、σV和πv是半经典的。

表13—4　　按供受电子的轨道的性质对电荷转移络合物的分类

nV($R_2O\cdot BX_3$)	σV($RX\cdot BX_3$)	πV($ArH\cdot BX_3$)
nσ($R_2O\cdot I_2$)	σσ($RX\cdot I_2$)	πσ($ArH\cdot I_2$)
nπ($R_2O\cdot ArH$)	σπ($RX\cdot ArH$)	ππ($ArH\cdot ArH$)

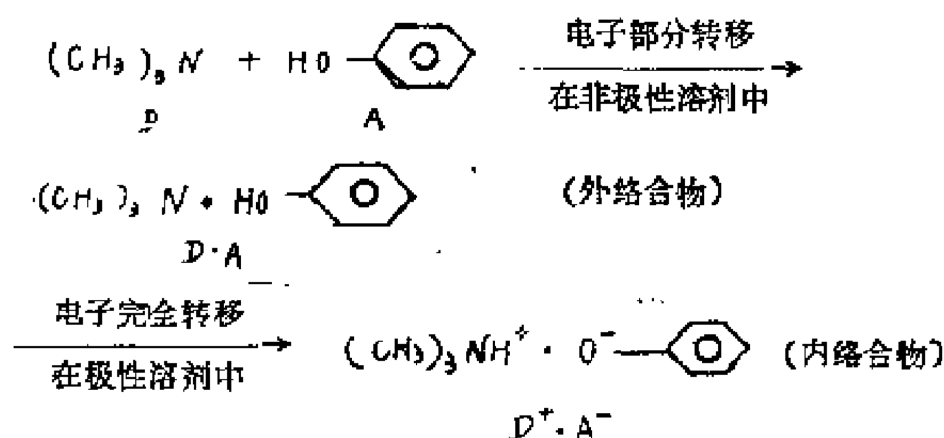
一个分子在生成D·A时其地位不是绝对的，它是作为D还是作为A，不仅与其本身的性质有关，而且也和配偶的性质有关，即由彼此的电离势和电子亲合势的相对大小决定。电离势愈小愈有利于成为D，电子亲合势愈大愈有利于成为A。例如，当蒽与碘分子配对时，它是电子供体，但若与锂原子配对，则它便成了电子受体。

对于一个分子来说，在生成电荷转移络合物时，它能够给出电子成为供体或接受电子成为受体的轨道也不是固定不

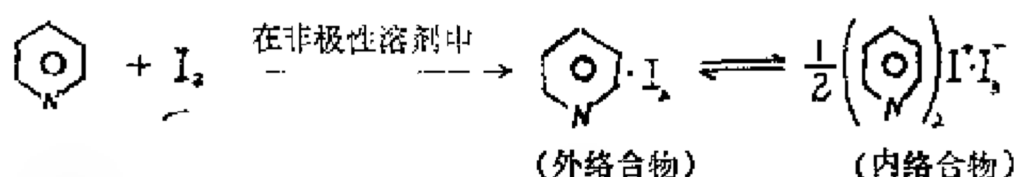
变的。例如H_2O分子，它O上的孤对电子可以给出，使H_2O成为一个很强的n型供体。另一方面，当H_2O与另一n型受体作用生成氢键时，它的O—H键可以接受电子，而使H_2O成为一个σ型受体。这种现象对于大的分子更是常见。例如，吡啶上的N有孤对电子，所以它可以成为n型供体；吡啶的芳香环上有大π轨道，所以可使其成为弱的π型供体，或较强的π型受体。

在n型供体中，供给的电子出自其原子上的孤对电子；在V型受体中，接受电子的是某原子上的空轨道。它们都是定域的，不过，尽管在形成电荷转移络合物的最初阶段，是如此的定域的轨道间的相互作用，但是到了形成电荷转移络合物的终态，在D·A中整个供体和整个受体的各个原子上的电荷密度都会发生改变，即影响仍然具有整体性。这就是说，无论对哪一种上述类型的电荷转移络合物来说，供体D与受体A的相互作用都是D与A的整体的相互作用。

一般情况下，D与A之间的电子转移是不完全的，即部分的，但有时也会发生百分之百的转移。前者称为外电荷转移络合物；而后者称为内电荷转移络合物。当D与A之间发生百分之百的电子转移时，还会引起原子转移。例如：



在此内络合物中，由于电子转移引起了氢原子的转移。在这个例子中，三甲胺与苯酚是生成外络合物还是生成内络合物与所用的溶剂，即环境条件有关。在另外一些例子中，在同一种溶剂中就会生成外、内两种络合物，并且这两个络合物彼此处于平衡之中。例如：



当D与A形成D·A后，不管其强度有多弱，只要它确实是一个电荷转移络合物，则在D·A中D与A的相对取向就是确定的。与此相比较，当D与A趋近时，D与A会形成另一种称为（D，A）接触对，在这种（D，A）接触对中，D与A的相对取向是不确定的，即可以自由取向。(D，A）接触对的稳定常数几乎等于零，但由于其激发态 $(D^+ \cdot A^-)^*$ 有一定的稳定性，所以 (D，A) 接触对也会呈现新的对于单独的D和单独的A所没有的吸收谱带。这种吸收谱带称为接触电荷转移带。

根据D·A中化学键的强弱，将电荷转移络合物分成弱、中、强三档，其相应的势能曲线如图13—5所示。

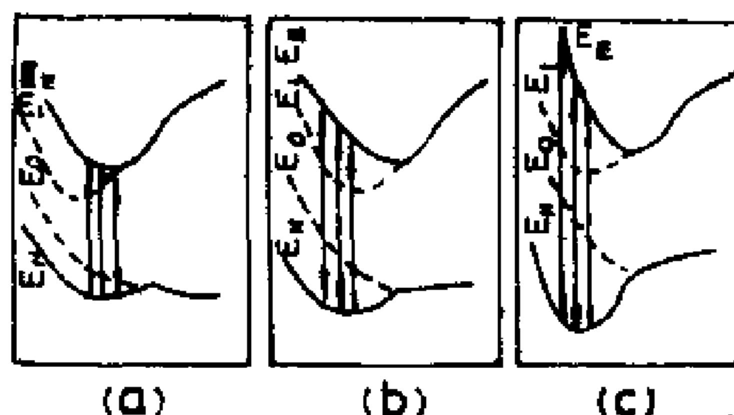


图13—5 (a) 弱、(b) 中、(c) 强电荷转移络合物的势能曲线

六、非键态和配键态所起的作用

为了对电荷转移络合物的性质有更好的了解，分析D·A中D与A的相互作用力的本质是很重要的。在Mulliken的理论中，对D·A基态ψ_N(D·A)起主要作用的有两项，一项是非电荷转移引起的非键态 ψ_0(D, A)，一项是电荷转移引起的配键态ψ_1(D^+-A^-)。由非键态ψ_0(D, A)决定的力包括：（1）D中的电子和核与A中的电子和核的 Coulomb 作用力，（2）D与A偶极子之间的静电作用力，（3）D与A的偶极子与非偶极子间的诱导作用力，（4）D与A瞬间偶极子之间的色散作用力，以及（5）为了保证当D与A间电子交换时其波函数为反对称的交换力。前四种力有时统称为静电力。由配键态ψ_1(D^+-A^-)决定的力是由电荷转移所引起的，称为电荷转移力。

当两个价态饱和的分子相互作用生成电荷转移络合物时，无论是各种静电力还是电荷转移力，它们都设法极大地起着自己的作用。依赖于D和A的组成和结构，在D·A中各种力的贡献大小将呈现一定的比例。经大量研究表明，在弱的 $\pi\pi$和$\pi\sigma$ 络合物中，非电荷转移力往往比电荷转移力大；在强的 nv 和 nσ 络合物中，电荷转移力往往比非电荷转移力大；在强度中等的络合物中，这两种力则起着几乎同样大小的作用。

$C_6H_6\cdot Cl_2$ 是比较弱的 $\pi\sigma$ 电荷转移络合物，Cook 和 Schug的计算结果列在表13—5中。由表13—5可见，其电荷转移力是较小的。注意表13—5中交换相互作用的符号，

它表明此种作用力是一种排斥力。在真实的$C_6H_6 \cdot Cl_2$络合物中，C_6H_6与Cl_2的距离为4.5Å左右。

表13—5　$C_6H_6 \cdot Cl_2$电荷转移络合物中各种作用的大小比较

距离(Å) \ 相互作用(Kcal/mol)	库仑	诱导	色散	交换	电荷转移
3	−1.764	−0.410	−1.123	11.46	−0.328
4	−0.649	−0.110	−0.326	0.151	−0.005
5	−0.340	−0.034	−0.116	0.002	0
6	−0.187	−0.012	−0.048	0	0

Mulliken 和 Person 给出了$NH_3 \cdot I_2$和$N(CH_3)_3 \cdot I_2$中，因极化作用（偶极子与诱导偶极子间的相互作用）产生的偶极矩和生成热，并将其与总的偶极矩和生成热的实验值比较。比较结果表明，在此类较强的 $\pi\sigma$ 络合物中，电荷转移力起主要作用。

Rice对$C_6H_6 \cdot I_2$、$(C_2H_5)_2O \cdot I_2$及$(C_2H_5)_2S \cdot I_2$在气相中与溶液中的电荷转移光谱的结果进行了比较，也得出同样的结论。结果指出，在较弱的络合物$C_6H_6 \cdot I_2$中，非电荷转移力起主要作用，而在较强的络合物$(C_2H_5)_2O \cdot I_2$及$(C_2H_5)_2S \cdot I_2$中，则电荷转移力起主要作用。

七、整体分子轨道处理的量子化学计算

在前面叙述的Mulliken理论和Flurry理论中，它们都是

从 D·A中配偶D和A的态函数或分子轨道出发进行计算的。这一节要叙述的是将 D·A 看成一个整体，用整体分子轨道处理的量子化学方法来进行计算。

Mulliken对用整体分子轨道处理的量子化学计算的问题进行了研究。对于正常状态的双原子分子来说，当核间处于平衡距离时，用单电子分子轨道来处理，效果是很好的。但是，如核间距比平衡核间距增大很多倍时，就不能再用单电子分子轨道来处理了。然而，倘若分离着的两个原子具有闭壳层电子结构，或一个原子具有闭壳层电子结构，而另一个原子具有较闭壳层仅少一个电子的结构，则可以用单电子分子轨道对分子进行处理直至两个原子完全解离。例如，从很小的核间距离一直到完全解离，对He_2、HeH^+、ArNe及He_2^+可以用整体分子轨道进行处理。由于电荷转移络合物D·A中D和A一般都具有闭壳层的电子结构，虽然D和A的距离比一般分子中相邻原子间核间距大得多，对D·A进行整体分子轨道的量子化学计算仍然会得到良好的效果。

若不涉及D和A在 D·A 中所起的作用如何，从纯粹的计算结果来看，用整体分子轨道的量子化学方法进行计算将获得更准确的结果。在计算中可以用 HMO、EHMO、CNDO、INDO（间略微分重迭）或Ab Initio（从头计算）等任一方法。当运用这些方法于电荷转移络合物的分子时，其手续与运用于其它经典的分子的情况完全一样。

Armstrong和Perking[58] 对$H_3N·BH_3$的计算结果是原子电荷分布为NH_3中的H(0.379)，N(−0.889)及BH_3中的H(−0.075)，B(−0.021)。从原子电荷分布图有时候不能直观地看出当电荷转移络合物生成时所发生的电荷转移情况。

为了更直观起见，可以用差示图，即将 D·A 中的原子电荷分布减去孤立的D和A中的原子电荷分布。下面给出 $H_3N\cdot BH_3$ 的原子电荷差示分布为 NH_3 中的 H (0.113)，N (−0.092)及 BH_3中的H(−0.055)，B(−0.080)。由此可以看出络合物形成时每个原子上电荷密度的变化，总起来可以看出，络合物形成时供体向受体的电荷转移量 NH_3 (0.247)·BH_3(−0.245)。在 $H_3N\cdot BH_3$的具体情况下，其电荷转移量为0.25个电子的电荷。

氢键分子络合物是一种特殊的电荷转移络合物，此类络合物的特点之一是电子转移发生在氢原子上。有时候，随着电子的转移，还伴随着氢原子的转移。Clemanti 对 NH_3 (D)和HCl(A)的供受体相互作用——NH_3 和 HCl 沿共同的对称轴相互逐渐趋近以至最后生成 NH_4Cl——进行了详细的量子化学计算。计算结果表明，当NH_3分子趋近HCl分子时，NH_3 中的 N 原子有大量的电荷转移给 HCl 中的H原子。随后，当进一步趋近时，此电荷又从H原子转移到Cl原子，与此同时，HCl中的H就逐渐远离Cl而转移到N上。

八、光谱、偶极矩和生成热

前面介绍的Mulliken等人的理论对电荷转移络合物的光谱、偶极矩及生成热都做出了较满意的解释。下面做一简单的介绍。

1. 光谱

对比较弱的电荷转移络合物来说，根据Mulliken理论，由式 (13·10)和(13.11) 并考虑到ρ_N 及ρ_E 都比 1 小得多，

同时，从图13—2求出各能级间的关系，得

$$h\nu_{CT}=E_1-E_0=I_D-E_A-(e^2/r_{D^+A^-}+E_0) \quad (13\cdot25)$$

同样，对于比较弱的电荷转移络合物来说，根据Flurry理论，由式(13·18)，并考虑到$a^2\approx1$，$a^2\gg b^2$及$ab\beta_{DA}\approx0$，得出下式：

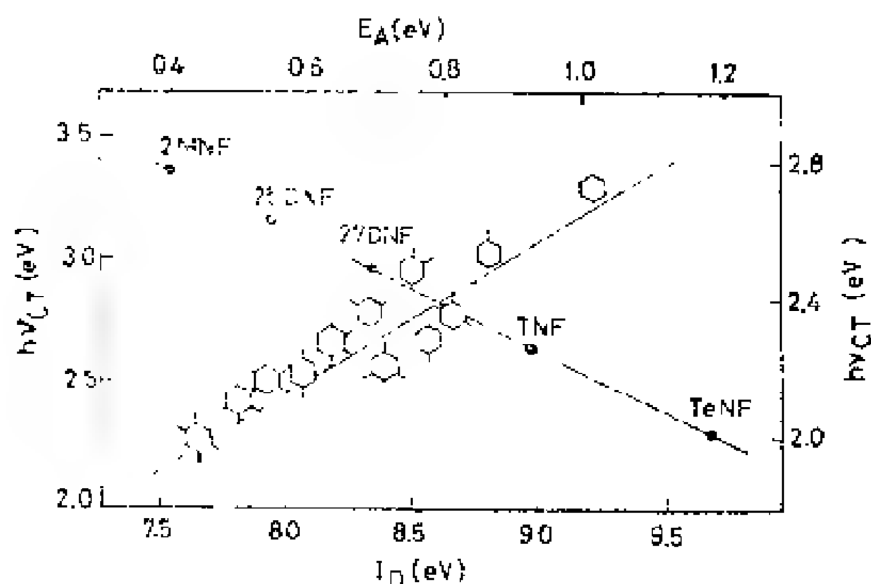
$$h\nu_{CT}=I_D-E_A+V \quad (13\cdot26)$$

式(13·25)与(13·26)有几乎相同的形式，这说明，对于弱的电荷转移络合物来说，Mulliken的价键理论和Flurry的分子轨道理论获得相同的结果。对于此类弱的电荷转移络合物，Dewar用微扰理论也得到$h\nu_{CT}$与I_D或E_A为直线关系的同样结果。

对于同一个受体A与一系列结构相似的供体D所生成的电荷转移络合物 D·A 来说，在式(13·25)及式(13·26)中可以假定，除I_D外其它各量都是常数，此时，便得到$h\nu_{CT}$和I_D的直线关系。图13—6给出了各种甲基取代苯(D)与TCNE(A)生成的D·A的$h\nu_{CT}$对I_D的关系[51]，呈现很好的直线关系。

根据式（13·25）及式（13·26），倘若同一个供体D与一系列结构相似的受体A生成电荷转移络合物D·A，则$h\nu_{CT}$与E_A应有直线关系。由于E_A的数据较I_D难测，$h\nu_{CT}$—E_A的直线关系研究得还不多，这里仅给出咔唑（K）和硝基取代芴酮(NF)的电荷转移络合物K·NF的$h\nu_{CT}$—E_A关系(图13—6)。

若不满足上述的近似假设，特别是对于较强的电荷转移络合物，有关的直线关系当然就不成立了。



（左边）　　　　　　　　　　（右边）

$(CH_3)_n\phi \cdot TCNE$的$h\nu_{CT}-I_D$图　　　　K·NF的$h\nu_{CT}-E_A$图

图13—6

2． 偶极矩

偶极矩是电荷转移络合物的最重要的参数之一，它直接与电荷转移程度有关．基态络合物的偶极矩μ_N为：

$$\mu_N=\int\psi_N^*\hat{\mu}\psi_N d\tau=a_N^2\mu_0+b_N^2\mu_1+2a_Nb_N\mu_{01} \qquad (13\cdot27)$$

其中$\hat{\mu}=\sum e_i r_i$。

Mulliken假定：

$$\mu_{01}=\frac{1}{2}S_{01}(\mu_0+\mu_1) \qquad (13\cdot28)$$

所以有：

$$\mu_N=a_N^2\mu_0+b_N^2\mu_1+a_Nb_NS_{01}(\mu_0+\mu_1) \qquad (13\cdot29)$$

倘若知道了偶极矩的实验值μ_N，并且又能知道μ_0、μ_1及S_{01}，则由式(13·29)与ψ_N的归一化条件便可求出a_N及b_N，由a_N及b_N进一步可求出电荷转移络合物的其它很多性质。

a_N^2 表示基态中非键态的百分数，b_N^2表示配键态的百分数，因此，若假定非键态对电荷转移没有贡献，则络合物中电荷转移程度Q_{CT}为：

$$Q_{CT}=b_N^2/(a_N^2+b_N^2) \qquad (13\cdot30)$$

若假定 $\mu_0=0$及$\mu_1=er_{D^+A^-}$，则络合物中电荷转移程度为：

$$Q_{CT}=\mu_N/er_{D^+A^-}=b_N^2+a_Nb_NS_{01} \qquad (13\cdot31)$$

3. 生成热

电荷转移络合物D·A的基态的能量E_N 就是络合物 D·A由其组份供体D与受体A形成的生成热（$-\Delta H$）。因此，（$-\Delta H$）可以根据前述的Mulliken理论由式(13·2)计算。对于较弱的电荷转移络合物来说，则可以由式（13·10）计算，即

$$(-\Delta H)=-E_0+(H_{01}-S_{01}E_0)^2/(E_1-E_0) \qquad (13\cdot32)$$

在很多情况下，式(13.32) 中的第一项比第二项小得多，可以忽略不计。

由式(13·31)、(13·32)及(13·11)还可以得到($-\Delta H$)、$h\nu_{CT}$及μ_N三者间的关系：

$$\frac{\mu_N}{(-\Delta H)}=a_N^2\left(1+\frac{a_N}{b_N}S_{01}\right)\cdot\left(1+\frac{b_N^2}{a_N^2}+\frac{a_E^2}{b_E^2}\right)\frac{er_{D^+A^-}}{h\nu_{CT}} \qquad (13\cdot33)$$

用($-\Delta H$)、$h\nu_{CT}$及μ_N的实验值，由式（13·33）可以计算出重叠积分S_{01}，再用式（13.24）还可以计算出S_{DA}。

在式（13·32）中，一个电荷转移络合物的（$-\Delta H$）由四个参数E_0、E_1、H_{01}及S_{01} 决定。陈爱通和胡日恒[59] 建立了一个经验式：

$$(-\Delta H)=96.487\alpha_D\beta_A/(a_D-b_A)\times(KJ/mol) \tag{13.34}$$

用另外四个参数 α_D、β_A、a_D 和 b_A 来确定（$-\Delta H$）。用式（13·34）比用式（13.32）来计算（$-\Delta H$）的方便之处在于E_0、E_1、H_{01}和S_{01}四个参数既与供体又与受体有关；而在α_D、β_A、a_D和b_A这四个参数中，α_D 和 a_D 只与供体有关，β_A和b_A只与受体有关。

由两个价态饱和的分子因电子转移引起生成电荷转移络合物是一种很温和的反应，其活化能很小，在常温常压下就能充分地进行。现在发现，很多重要的自然过程都与电荷转移络合物的生成有关。例如，有机金属的电导、水的光解制氢、叶绿素的光合作用、生物体内酶分子的形成和催化作用以及生理介质和药物与受体的相互作用等都与此过程有关。因此，电荷转移络合物理论必将成为有机化学家、生物化学家和药物化学家手中的重要工具。

第十四章

有机分子的电子吸收光譜

有机化合物分子的电子吸收光谱即紫外—可见吸收光谱，是由分子中电子运动能量的改变而引起的，可用紫外—可见分光光度计进行测定。由于分子在发生电子跃迁的同时，所吸收的光子尚足以引起分子的振动和转动，因此紫外—可见吸收光谱中也表现出振动和转动的细微结构，在极性溶剂中则往往形成较宽的吸收带。在正式讨论光谱之前，让我们先来对光子做一番深入细致的调查研究吧。

一、光子及其分类

1. 光子的波粒二象性

众所周知：光是由光子所组成的；频率为 ν 的光的每一个光子具有能量 $h\nu$ 和动量 $h\nu/c=h/\lambda$。光子的运动遵从 Maxwell 的电磁场方程，呈现波动性，因此能发生干涉现象，但不是经典意义下的波，而是一种具有统计规律性的波：一个光子在某处出现的几率与该处的光强（正比于经典电磁理论中电矢量或磁矢量振幅的平方）成正比。但出现时必是整个的光子，而不能是一个光子的一部分。光的干涉现象是这种“几率波”相干的结果，即亮纹处是光子出现的几

率最大的地方，暗纹处则是光子出现的几率最小的地方。总而言之，光子的个体行为表现出微粒性，而光子的群体行为却表现出波动性，这就是光子的波粒二象性。

2. 光子按几率波波长的分类

光子也叫电磁辐射，光子的几率波即所谓电磁波。根据波长的不同，电磁波可划分为几个区域。一般人眼睛能够看到的光波，其波长约为400nm（紫色）到760nm（红色）之间，在此范围以外的光波就看不见了。波长短于400nm的光波叫紫外线，它又分为近紫外线（200～400nm）和远紫外线（100～200nm），波长再短的光波就是x射线和γ射线了。波长长于760nm的光波叫红外线，它又分为近红外线（760～2×10^4nm）和远红外线（2×10^4～5×10^5nm）。波长长于5×10^5nm的光波就是无线电波了。由此可见各种波长的无线电波、红外线、可见光、紫外线、x射线和γ射线等，它们的本性是相同的，都是光子的几率波或称电磁波，只是波长（或频率）不同而已。各种电磁波的划分如图14—1所示。

100nm	200nm	400nm	760nm	2×10^4nm	5×10^5nm	
X射线	远紫外线	近紫外线	可见光	近红外线	远红外线	无线电波

图14—1 电磁波区域的划分

3. 光子按旋转对称性的分类[60]

正负电荷中心不重合因而具有电偶极矩的微观粒子称为电偶极子。让我们先假定原子或原子核处于受激态时其行为有如一个振动的电偶极子。该电偶极子振动的频率W等于它所发出的光子的频率ν。由振动的电偶极子所发射出的光子

在转动下必定保持与振源相同的对称性质。这样的光子称为电偶极光子或电偶极辐射。一个电偶极光子携带一个单位（$\hbar$）的角动量。这种研究光子的方法就称为电偶极近似法。

由两个具有大小相等而方向相反的电偶极矩的电偶极子所组成的具有电四极矩的系统叫做一个电四极子。例如，将绝对值相等而符号逐对相反的四个电荷交错安置在一个平行四边形的顶点上，就能得到一个最简单的电四极子。如果原子或原子核处于受激态时的行为有如一个振动的电四极子，那么该电四极子振动的频率 ω 等于它所发出的光子的频率 ν。由振动的电四极子所发射出的光子具有与该电四极子相同的旋转对称性质。这样的光子称为电四极光子或电四极辐射。一个电四极光子携带二个单位（$\hbar$）的角动量。很清楚，发射电四极光子的射源的电偶极矩等于零，磁偶极矩也同样为零，因为在射源中没有环电流。电四极光子射源的示意图如图14—2所示。在图14—2中，箭头表示两个以相同频率 ω 振动的电偶失子。它们大小相等，方向相反。这种组态的电偶极矩以及磁偶极矩都消失了。但电四极矩并没有消灭。如果偶极间隔 a 与波长 λ 相比甚小，那么体系辐射能量的速率与单个偶极子相比要小（a/λ）^{2} 这样一个因子。



图14—2 电四极光子射源的示意图

量子物理学的计算指出，由图12—2

所示的电四极子所产生的电场 E_2 到处都只少比形成该电四极子的单个电偶极子所产生的电场 E_1 小一个 $(a\omega/c)$ 的因子，如下式所示：

$$E_2 \approx i\left(\frac{a\omega}{c}\right)(\cos\theta)E_1$$

由于辐射率正比于电场平方，我们可以断言典型的电四极子辐射率比典型的电偶极子辐射率小$(a\omega/c)^2$这样一个因子。在原子中$\frac{a\omega}{c}$的数量级为 α，而$\alpha=\frac{1}{137}$，于是因子$(a\omega/c)^2=\alpha^2\approx 1/18769$。这就是说，典型的电偶极子的辐射率比典型的电四极子辐射率大一万八千多倍。然而，这只是极为粗糙的数字，一般说来，随着射源原子线度长短的不同，二者辐射率相差的倍数大约在$10^4\sim10^6$范围内。

我们可以想象这样一个偶极子，它由沿着箭头方向来回振动的带电粒子所组成，这对应于顺着正方形的边流动的交变电流，而体系的磁偶极矩就正比于电流强度与该正方形面积的乘积。如图14—3所示。图14—3系若干振动的电偶极子的一种组态，此时电偶极矩消失了，电四极矩也消失了，但磁偶极矩并不消失。四个箭头表示了四个电偶极子，它们大小相等，以相同频率振动。这种由若干以相同频率振动的电偶极子所构成的具有磁偶极矩的系统叫做磁偶极子。如果原子或原子核处于受激态时的行为有如一个振动的磁偶极子，那么该磁偶极子振动的频率 ω 等于它所发出的光子的频率 ν。由振动的磁偶极子所发射出的光子具有与该

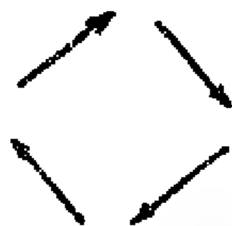


图14—3 若干振动的电偶极子构成磁偶极子

磁偶极子相同的旋转对称性质。这样的光子称为磁偶极光子或磁偶极辐射。一个磁偶极光子携带一个单位（$\hbar$）的角动量。典型的磁偶极子辐射率也比典型的电偶极子辐射率 $(a\omega/c)^2$ 这样一个因子，即典型的电偶极子辐射率比典型的磁偶极子辐射率大 $10^4 \sim 10^6$ 倍。

将光子（即辐射）区分为电偶极、磁偶极、电四极、磁四极、电八极等类型是按照辐射的旋转对称特性来划分的。每一种光子（即辐射）类型的特征是一种特定的强度分布（作为方向的函数）及特殊的极化模式。当然，光子的对称式样唯一地由射源的旋转对称性质所决定，因而我们也可按照射源的旋转对称性质来对光子类型加以划分。电偶极子发射电偶极光子（缩写为E_1）；磁偶极子发射磁偶极光子（缩写为M_1）；电四极子发射电四极光子（缩写为E_2），等等。在表示原子核的电磁跃迁的能级图中我们常发现诸如E_1、M_1、E_2、M_2、E_3、M_3、E_4等这样的符号，它们指的就是光子的旋转对称性质。

我们对于电四极光子和磁偶极光子的讨论可以容易地推广到更高的多极子上去。为了产生一个电八极子，我们使两个电四极子彼此靠近，但取向相反，这样做的结果是电四极矩消失，容易理解这个体系的辐射率比组成该电八极子的单个电四极子的辐射率要小 $(a\omega/c)^2$ 这样一个因子。每当我们在电多极的阶梯上上升一步，特征比率总要降低数量级为 $(a\omega/c)^2$ 的一个因子，这里 a 是体系的典型线度。对磁多极亦有类似情况，在此不一一赘述。

4. 光子按反演对称性的分类[61]

原子或分子中的电子态除了用能量和角动量加以表征

外，还要由另一种性质来加以表征；这种性质和能量及角动量不同，它是并不和任何经典类似情况相对应的。这种性质就是波函数对坐标而言的宇称。

我们从单个电子的波函数开始讨论。如果在电子波动方程中，令

$$x=-x',\ y=-y',\ z=-z'$$

则方程本身的形式并不改变，这种坐标变换叫做反演，它把右手坐标系变换为左手坐标系。空间的任何转动都不能使这两个坐标系相互重合，正如同左右手的手套不能相互重合一样。根据态的迭加原理，电子波动方程对于波函数来说是线性的。因此，如果它的形式不改变，它的解也就只能得到某一个附加因子：

$$\psi(x,y,z)=c\psi(x',y',z')$$

而 $\psi(x,y,z)$ 是可以利用边界条件确定到一个常数因子的精确度的。但是，在原则上，带撇的左手系和不带撇的右手系并无不同。因此，逆变换也应该包括同一个变换因子c：

$$\psi(x',y',z')=c\psi(x,y,z)$$

将此式代入上式，即得

$$\psi(x,y,z)=c^2\psi(x,y,z)$$

由此即得

$$c^2=1,\ c=\pm 1$$

当c=1时，函数就叫做偶宇称的；当c=−1时，它就叫做奇宇称的。

按照光子的反演对称性质可以把它们划分为奇宇称光子和偶宇称光子。例如，在坐标系的反演变换下，电偶极矩的分量将变号，而磁偶极矩的分量则保持不变，所以电偶极光

子是奇宇称的，而磁偶极光子则是偶宇称的。根据同样道理可以知道，电四极光子是处于偶宇称态的等等。

二、电子吸收光谱及其表示方法

1. 电子吸收光谱

应用紫外～可见光依次照射一定浓度的样品溶液，分别测量它的吸收度，并由此计算出它的克分子吸收系数，以波长为横坐标，克分子吸收系数或它的对数为纵坐标，所绘出的紫外—可见吸收曲线称为紫外—可见吸收光谱。例如图14—4为香芹酮的紫外～可见吸收光谱。

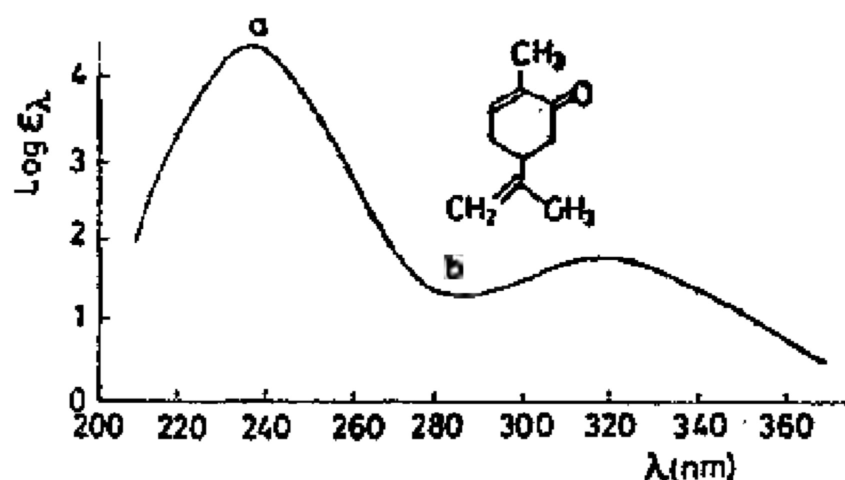


图14—4　香芹酮在乙醇中的紫外吸收光谱

2. 最大吸收波长

从图14—4中可以看到，在a处有一个最大吸收峰，其波长为238nm，可用λ_{max} 238nm表示。λ 表示波长，max是max imum的缩写，表示最大吸收峰，后面是最大吸收峰出

现的波长。在b处有一个曲线的谷，用 λ_{min} 280nm 表示，其中 min 为 minimum 的缩写，表示最小吸收波长。最大吸收峰是各化合物的特征数值，在鉴定化合物中极为重要。

3. 克分子吸收系数和吸收系数

1升溶液中含1克分子样品，通过样品的光路长度为 1cm 时，在指定波长和一定条件（溶剂、pH、温度）下测得的吸收度（或消光值）称为克分子吸收系数（或称克分子消光系数），用符号 ε_λ 表示。在一般文献资料中，紫外可见光谱的数据，多报道其最大吸收峰的波长位置和克分子吸收系数。例如：

λ_{max}^{EtOH} 297nm(ε_λ5012)

表示样品在乙醇溶液中在297nm处有最大吸收峰，这个吸收峰的克分子吸收系数为5012。

每一化合物在指定的波长下，都有它一定的克分子吸收系数，所以 ε 值是物质的特性常数，为鉴别化合物的重要数据，一般都写在测定该系数的波长的后面，并加上括号。有时也用其对数值（$\log\varepsilon_\lambda$）表示。例如：

λ_{max}^{EtOH} 297nm（$\log\varepsilon_\lambda$3.7）

等。在实际工作中，将测得的吸收度A和克分子浓度C以及液层厚度L代入Lambert—Beer 定律的公式，即可求出克分子吸收系数：

$$\varepsilon_\lambda=\frac{A}{CL}\ (\text{厘米}^2/\text{克分子})$$

如将吸收度A、百分浓度C′、液层厚度L代入，即可求出吸收系数：

$$E_{1cm}^{1\%} = \frac{A}{C'L} \text{ (厘米}^2\text{/克)}$$

克分子吸收系数与吸收系数的相互关系为：

$$\varepsilon_\lambda = E_{1cm}^{1\%} \times \frac{M}{10}$$

式中M为克分子数。

关于有机化合物的λ_{max}、ε_λ和$E_{1cm}^{1\%}$的数据可查阅有关专著或手册。

三、电子跃迁及其选择定则

1. 分子中电子跃迁的类型[62]

（1）$\sigma \to \sigma^*$跃迁　如饱和烃—C—C—分子中只有能级较低的σ电子，跃迁到反键轨道时即属于$\sigma \to \sigma^*$跃迁。它需要的能量较高，吸收远紫外区的光子。如甲烷吸收峰在125nm；乙烷吸收峰在135nm。饱和烃的最大吸收峰一般小于150nm，超出了紫外—可见分光光度计的测定范围。σ电子的能级现多采用光电子能谱来测定。

（2）$\pi \to \pi^*$跃迁　如不饱和化合物—C=C—的双键上有π电子，吸收能量后即跃迁到π^*上，所吸收的能量较$\sigma \to \sigma^*$跃迁小，吸收峰大都处于近紫外区，在200nm左右，吸收系数很大，属于强吸收，如乙烯$H_2C=CH_2$的吸收峰为165nm。ε_λ为10,000。

（3）$n \to \pi^*$跃迁　如连有杂原子的双键化合物—C=O、—C=N等，在杂原子上有未共用的p（n）电子，此种

电子基本上保持成键前的原有能级，吸收能量后便跃迁到π^*轨道，这就是所谓$n\rightarrow\pi^*$跃迁。这种跃迁需能量较小，近紫外区的光能就可以产生激发。如丙酮的吸收峰，除强吸收的$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁（λ_{max} 194nm，ε 为 9,000）外，还有吸收280nm左右的$n\rightarrow\pi^*$跃迁，ε 为 10～30。

（4）$n\rightarrow\sigma^*$跃迁　如$-OH$、$-NH_2$、$-X$、$-S$等基团连接在分子上时，杂原子上未共用n电子跃迁到σ^*轨道上，形成$n\rightarrow\sigma^*$跃迁，所需能量与$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁接近。如甲醇，除$\sigma\rightarrow\sigma^*$跃迁的吸收峰外，其$n\rightarrow\sigma^*$跃迁的吸收峰为183nm，$\varepsilon$ 为 150；又如三甲基胺$(CH_3)_3N$，吸收峰为227nm，ε约为900，属于中强吸收。

（5）N→R跃迁　分子中电子逐层激发到各个高能级，最后到很高能级，导致分子有离子化趋势。如共轭双键$-C=C-C=C-$，其N→R跃迁使它成为$-{}^{+}C=C-C={}^{-}C-$离子趋向，吸收能量较高，一般在远紫外区，亦超出了紫外—可见分光光度计的测定范围。

综上所述，电子由基态跃迁到激发态时所需ΔE是不同的，所以吸收不同波长的光子，它们的ΔE的大小可用图14—5表示。由图14—5可以看出，ΔE的大小有下列次序：

$$\sigma\rightarrow\sigma^* > n\rightarrow\sigma^* \geqslant \pi\rightarrow\pi^* > n\rightarrow\pi^*$$

其中，$n\rightarrow\pi^*$和$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁所需的光能在可见光区和紫外线区，吸收的波长可用紫外—可见分光光度计测定。$\pi\rightarrow\pi^*$和$n\rightarrow\sigma^*$跃迁所需的光能大小差不多，它们都靠近光谱的200nm一边，有的吸收峰大于200nm，有的小于200nm，它们在吸收光谱上产生末端吸收。另外，$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁的吸收

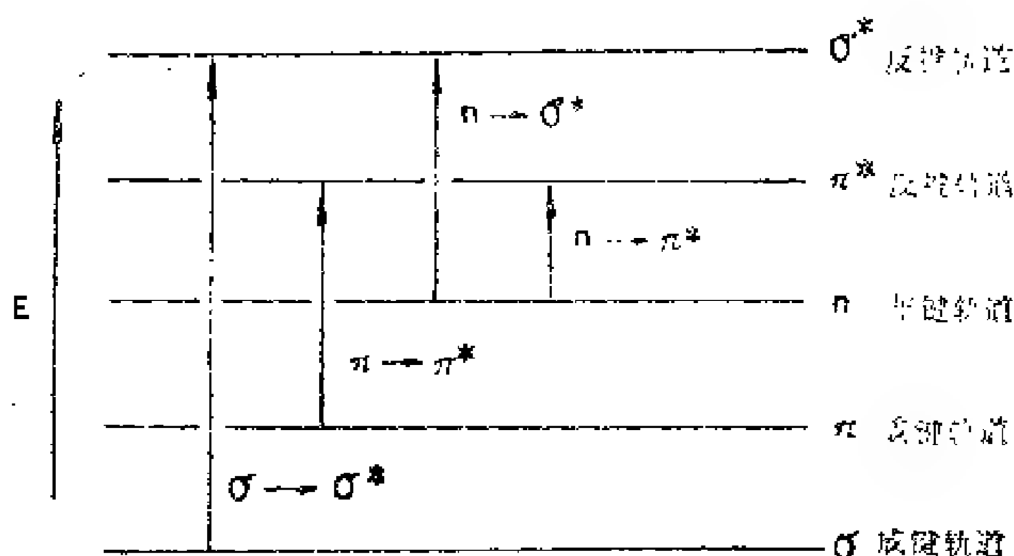


图14—5　各类电子跃迁所需ΔE示意图

系数比 $n \to \sigma^*$ 跃迁大得多，表示前者电子跃迁几率较大，亦即浓度相同的二种物质，$\pi \to \pi^*$ 跃迁的吸收峰比 $n \to \sigma^*$ 跃迁的高。

2．双原子分子中电子跃迁的选择定则

（1）能量守恒定律的限制

根据电磁跃迁中的能量守恒定律，不是任何光子都可以被电子吸收的，只有那些携带的能量等于某个占据轨道与某个空轨道之间的能量差的光子才能幸运地投向电子的怀抱。即

$$\Delta E = h\nu$$

而其它光子只能象一群无家可归的孤儿一样到处流浪。一般说来，需要较小ΔE的电子跃迁的几率较大，而需要较大ΔE的电子跃迁的几率较小。例如 $\pi \to \pi^*$ 跃迁所需的ΔE较小，故跃迁的几率较大，这是 $\pi \to \pi^*$ 跃迁的 ε 值非常大的原因之一。而 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁所需的ΔE很大，故跃迁的几率较小。即

电子在最高成键轨道和最低反键轨道之间的跃迁是比较容易的。

（2）角动量守恒定律的限制

是不是所有的符合电磁跃迁能量守恒定律的光子都可以投向电子的怀抱呢？我们说：不是。在σ轨道中电子运动的角动量在键轴方向的分量 $M_{\sigma z}=0$，在由 2P(+1) 轨道所组成的π轨道中电子运动角动量在键轴方向的分量$M_{\pi z}=+\hbar$，在杂原子 2P(−1)轨道中未共用电子对运动的角动量在键轴方向的分量$M_{nz}=-\hbar$。由此可见，在 $\sigma\to\sigma^*$ 跃迁和 $\pi\to\pi^*$ 跃迁中，电子轨道角动量的变化 $\triangle M_{\sigma\to\sigma^*}=\triangle M_{\pi\to\pi^*}=0$，在$n\to\sigma^*$跃迁中，电子轨道角动量的变化$\triangle M_{n\to\sigma^*}=\hbar$；而在$n\to\pi^*$跃迁中，电子轨道角动量的变化 $\triangle M_{n\to\pi^*}=2\hbar$。因此，在满足$\triangle E=h\nu$条件的光子中，只有从垂直于键轴方向射来的电偶极光子（它们所携带的角动量在键轴方向的分量等于零）才能使σ电子发生 $\sigma\to\sigma^*$ 跃迁或使π电子发生$\pi\to\pi^*$ 跃迁。由于电偶极光子的发射几率最大，并且垂直于键轴方向的受光面积（类似长形圆筒的侧面积）也很大，故 $\pi\to\pi^*$跃迁的 ε 值就特别大，属于强吸收。只有从沿着键轴方向射来的电偶极光子（它们所携带的角动量在键轴方向的分量等于$\hbar$）才能使n电子发生$n\to\sigma^*$跃迁。虽然电偶极光子的发射几率最大，但是沿着键轴方向的受光面积（类似于长形圆筒的底面积）很小，所以$n\to\sigma^*$跃迁的 ε 值处于中等大小，属于中强吸收。只有从沿着键轴方向射来的电四极光子（它们所携带的角动量在键轴方向的分量等于$2\hbar$）才能使n电子发生$n\to\pi^*$ 跃迁。由于电四极光子的发射几率很小（比电偶极光子发射几率的万分之一还要小），并且沿着

键轴方向的受光面积也很小，故$n\to\pi^*$跃迁的 ε 值很小，属于弱吸收。

总而言之，基态电子的轨道角动量在键轴方向的分量与被吸收光子所携带的角动量在键轴方向的分量之和必等于激发态电子的轨道角动量在键轴方向的分量。也就是说，在整个电磁跃迁体系中(包括电子和光子)，角动量在键轴方向上的分量是守恒的。如违背这个条件，则电子跃迁即不能发生。

（3）宇称守恒定律的限制

电子运动的轨道角动量 l 为偶数的波函数是偶宇称，而轨道角动量 l 为奇数的波函数则是奇宇称的。在多电子原子或分子中，波函数的总宇称决定于所有的各电子波函数的宇称。因此，总波函数的宇称就决定于$\sum_i l_i$这个数的奇偶性，其中 l_i 是电子的角量子数；而原子或分子的总角动量都等于其中各电子角动量的矢量和。

基态电子和它所吸收的光子的总宇称必须和激发态电子的宇称相同，这就是电磁跃迁中的宇称守恒定律。例如σ成键轨道是偶宇称的，π^*反键轨道也是偶宇称的，因此，尽管π^*反键轨道有空位，σ 电子也不会吸收电偶极光子（是奇宇称的）跃迁到 π^* 反键轨道上去，因为这是宇称守恒定律所禁阻的。再如π成键轨道是奇宇称的，而 σ^* 反键轨道也是奇宇称的。因此，尽管在π成键轨道中有电子存在，它也不会吸收电偶极光子（奇宇称）而跃迁到 σ^* 反键轨道上去，因为这也是宇称守恒定律所禁阻的跃迁。由此可见，宇称守恒定律可以排除能量守恒定律和角动量守恒定律都允许的跃迁。

宇称守恒定律绝不能从角动量守恒定律推导出来，因为

宇称是同算术和 l 有关的，而总角动量是同矢量和有关的。在量子力学中，角动量守恒定律应该永远和宇称守恒定律一起应用。这两个定律的共同起源在于：它们都是从波动方程对坐标轴空间取向的不变性推导出来的。但是，所有可能取向的总和，并不仅仅包含坐标轴的一些转动；附加的变换是不能简化为任何转动的一个反演。这个反演也就在角动量守恒定律之外又提供了宇称守恒定律。

（4）自旋和 Pauli 原理的限制

因为电偶极光子的旋转对称性与电子自旋波函数的旋转对称性不同，所以当它投向电子的怀抱时，只能引起电子在轨道之间的跃迁，而绝不能改变电子的自旋方向。只有磁偶极光子的旋转对称性与电子自旋波函数的旋转对称性相同，故只有当磁偶极光子投向电子的怀抱时，才能使电子的自旋方向发生逆转，由较低能量的自旋态变为较高能量的自旋态。前已述及，磁偶极光子的辐射率比电偶极光子的辐射率要小 $(aw/c)^2$ 这样一个因子，前者只有后者的几万分之一或几十万分之一。因此，电子跃迁绝大多数都是在轨道之间的跃迁，而发生自旋跃迁的几率几乎等于零。这就是说，如果电子的自旋和轨道运动之间并无任何耦合，那么，初态及末态的自旋波函数就应该是相同的，即各电子在跃迁过程中自旋的方向保持不变。这个选择定则带有近似性，并且只有对于轻原子来说才是正确的，而对于重原子则常常有例外。值得庆幸的是，有机化合物分子基本上都是由轻原子所构成的，故对于这个选择定则可以放心大胆地使用，而不必顾虑重重。

现在假定在某个反键轨道上已经填充一个电子，那么，

当另一个基态电子往这个反键轨道上跃迁时，就要受到Pauli不相容原理的限制。当基态电子与激发态电子的自旋方向相反时，这就是Pauli原理所允许的跃迁，因此这个跃迁可以顺利进行。当基态电子与激发态电子的自旋方向相同时，这就是Pauli原理所禁阻的跃迁，因此这个跃迁就不能进行。当某一分子轨道中已经填充两个电子时，由于Pauli原理的限制，第三个电子就不可能跃迁到这个分子轨道上来，这同样也是Pauli原理所禁阻的跃迁。

3. 各类电子跃迁中ε值大小的比较

现把上述各选择定则对各类电子跃迁的限制和影响归纳在表14—1中，供读者进行综合分析。

表14—1　各选择定则对ε值的影响

电子跃迁类型	ΔE的影响	角动量守恒的限制	宇称守恒的限制	Pauli原理的限制	ε 值
$\sigma\to\sigma^*$	最不利	允许	允许		
$\pi\to\sigma^*$	较不利	允许	禁阻		
$n\to\sigma^*$	较有利	允许	禁阻		中等
$\pi^*\to\sigma^*$	最有利	允许	允许		
$\sigma\to\pi^*$	较不利	允许	禁阻		
$\pi\to\pi^*$	较有利	最有利，允许	允许		很大
$n\to\pi^*$	最有利	禁阻	允许		很小
$\sigma\to n$	较有利	允许	允许	禁阻	无
$\pi\to n$	最有利	禁阻	禁阻	禁阻	无
$\sigma\to\pi$	最有利	允许	允许	禁阻	无

四、发色团、助色团和取代基效应

1. 发色团

有机化合物分子结构中有$\pi\rightarrow\pi^*$或$n\rightarrow\pi^*$跃迁，因而能够吸收紫外—可见辐射的任何官能团都称为发色团，也叫做生色团。链烯烃当然是最重要的发色团之一，但是，其它官能团，特别是含有π—系统的那些官能团也是很重要的。一些重要的发色团如表14—2所示。

表14—2　　常见发色团的最大吸收峰

发色团	化合物	溶剂	λ_{max}(nm)	ε_{max}
$>C=C<$	$H_2C=CH_2$	气态	193	10,000
$-C\equiv C-$	$HC\equiv CH$	气态	173	6,000
$>C=N-$	$(CH_3)_2C=NOH$	气态	{190 300	{5,000 —
$-C\equiv N$	$CH_3C\equiv N$	气态	167	—
$>C=O$	CH_3COCH_3	正己烷	{166 276	— 15
$-COOH$	CH_3COOH	水	204	40
$>C=S$	CH_3CSCH_3	水	400	—
$-N=N-$	$CH_3N=NCH_3$	乙醇	338	4
$-N=O$	$CH_3(CH_2)_3-NO$	乙醚	{300 665	{100 20
$-N\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{\rightarrow O}$	CH_3NO_2	水	270	14
$-ON\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{\rightarrow O}$	$C_2H_5ONO_2$	二氧六环	270	12
$-O-N=O$	$CH_3(CH_2)_7ON=O$	正己烷	{230 370	2,200 55
$>C=C-C=C<$	$H_2C=CH-CH=CH_2$	正己烷	217	21,000

2. 助色团

助色团是其本身在200nm以上不具有任何重要的吸收的带有杂原子的饱和基团，但是当它们被连接在发色团或饱和烃上时，却可以显著地增长发色团或饱和烃的λ_{max}。这些基团通常具有能与发色团的π—系统相互作用的非键的电子对。一些常见的助色团是—OH、—Cl、—Br和—NH_2。下面的芳香系统的最大波长λ_{max}说明了助色团的效应：C_6H_6，254；C_6H_5OH，270；C_6H_5Cl，264；C_6H_5Br，261；$C_6H_5NH_2$，280。饱和烃本身只有$\sigma\to\sigma^*$跃迁，若与助色团相连，即可产生$n\to\sigma^*$跃迁，使吸收峰向长波长移动，如表14—3所示。

表14—3 助色团在饱和化合物中的吸收峰

助色团	化合物	溶剂	λ_{max}(nm)	ε_{max}
—	CH_4，C_2H_6	气态	<150	—
—OH	CH_3OH	正已烷	177	200
—OH	C_2H_5OH	正已烷	186	—
—OR	$C_2H_5OC_2H_5$	气态	190	1,000
—NH_2	CH_3NH_2	—	173	213
—NHR	$C_2H_5NHC_2H_5$	正已烷	195	2,800
—SH	CH_3SH	乙醇	195	1,400
—SR	CH_3SCH_3	乙醇	210 229	1,020 140
—Cl	CH_3Cl	正已烷	173	200
—Br	$CH_3CH_2CH_2Br$	正已烷	208	300
—I	CH_3I	正已烷	259	400

3. 光谱红移和Woodward规律

因为π—系统的大部分电子跃迁都是由最高占据分子轨道（HOMO）跃迁到最低未占据分子轨道（LUMO），所以容易看出：π—系统所遇到的需要较少能量的跃迁的几率是比较大的。列在图14—6中的直链共轭多烯的λ_{max}明显地说明了这一点[63]。

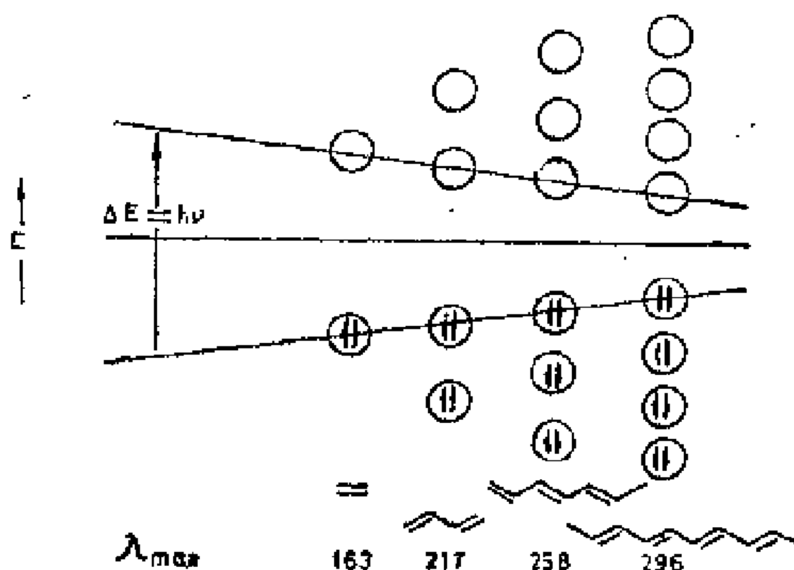


图14—6　乙烯和共轭多烯的π—分子轨道和λ_{max}

由图14—6可见，在共轭多烯系列中，随着分子中共轭碳链的增长，其最高占据轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）都逐渐向p原子轨道的能级靠近，因此$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁所需要的能量$\triangle E$就逐渐减少，而$\triangle E=h\nu=h\cdot\frac{c}{\lambda}=hc/\lambda$，故最大吸收波长$\lambda_{max}$逐渐增长，这种吸收峰向长波长移动的现象称为深色移动，也叫做红移或长移。

正象链烯一样，其它发色团也都具有特征的吸收，并

当它们被连接在较长的π—系统时，其λ_{max}的红移现象即可被看到。列在表14—4中的醛的系列很好地说明了这一点。

表14—4　乙醛和不饱和醛的λ_{max}和ε

醛	λ_{max}	ε
$CH_3-CH=O$	180	10,000
$CH_3-CH=CH-CH=O$	217	15,650
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=O$	270	27,000
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=O$	312	40,000

若助色团与发色团相连产生$n\rightarrow\pi^*$跃迁，也会使吸收向长波长移动。以乙烯为例，当它与一些助色团连接时，其λ_{max}红移值如下：$-NR_2$（+40nm），$-OR$（+30nm），$-SR$（+45nm），$-Cl$（+5nm），$-CH_3$（+5nm），烷基也是一种助色团，但影响较小。助色团如果和共轭双键或苯环相连，不仅吸收发生红移，而且还使吸收增加，例如苯有一个吸收峰在255nm，ε为230，当苯分子中的一个氢原子被$-OH$取代后，吸收峰移至270nm，ε为1450。

美国哈佛大学Woodward教授发现：在发色团与发色团或发色团与助色团相连接的有机共轭分子中，发色团的最大吸收波长与助色团所致的波长增加数值具有很好的加和性。即把有机共轭分子中所有的互相共轭的发色团的最大吸收波长和助色团的波长增加数值都加起来，即近似地等于该有机共轭分子的最大吸收波长。这种取代基效应的加和性规律常被称为Woodward规律。由于在α,β—不饱和醛酮分子中，发色团$>C=O$和$>C=C<$最大吸收波长的加和性不够

好，所以常把它们合起来作为一个发色团来处理。如果已知某一有机共轭分子中各发色团的最大吸收波长和各助色团的波长红移数值，就能很容易地计算出该有机共轭分子的最大吸收波长。其具体计算方法无非是把各个已知数据加起来而已，实属小学算术问题，在此就不一一赘述了。Woodward规律不适用于交叉共轭体系，也不适用于芳香体系，在应用时务必充分注意。

4. 关于光谱的紫移现象

当发色团 α,β—不饱和醛的醛基中的氢原子被卤素、—OH，—NH_2 等助色团取代时，$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的最大吸收峰不但不向长波长移动，反而向短波长移动，这种吸收峰向短波长移动的现象称为浅色移动，也叫做紫(蓝)移或短移。从表面上看来，连接在羰基上的这些助色团们似乎一反常态，实在令人费解。但是，如果我们站在分子轨道理论的高度上，居高临下来俯视这一现象，就会感到这是理所当然的必然现象。

在 α,β—不饱和醛的醛基中的氢原子被 —OH 取代后，便生成了 α,β—不饱和酸。现在让我们以 α,β—不饱和酸中的羧基为例来研究这个问题。羧基是含有三个原子和四个 π 电子的与烯丙基负离子等共轭的奇共轭体系。因为它是通过中央碳原子与邻近体系相连，故该碳原子相当于等共轭的烯丙基体系的不活泼原子。

考虑由烯丙基通过其中央碳原子与某个共轭分子R相结合所形成的体系，见图14—7(a)。该体系有一个等分烯丙基的对称面（图中以虚线表示）。于是让我们由相宜的对称轨道集合造出烯丙基的 π 分子轨道，而对称轨道集合则是由三个2p原子轨道 ϕ_1，ϕ_2 及 ϕ_3 的线性组合所造出。对称性轨

道示于图 14—7(b) 中，烯丙基的分子轨道示于图 14—7 (c) 中。

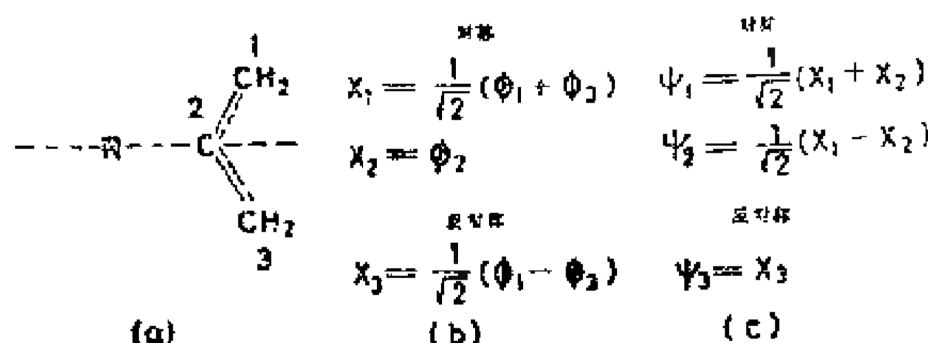


图14—7　交叉共轭体系中烯丙基的分子轨道

易知分子轨道 ψ_1和ψ_2，与同核双原子分子的分子轨道有完全相同的形式，由烯丙基中的原子轨道ϕ_1与ϕ_3组合成的对称轨道，起着同核双原子分子中一个原子轨道的作用。由于R是在烯丙基非键分子轨道的节面上，R将不与后者发生 π 相互作用。因此 2 — R 烯丙基的非键分子轨道是全部限定在烯丙基上的。这类奇交替烃，分子的不活泼碎片完全是由不活泼原子所组成的，这种情况常被称为是交叉共轭的[7]。羰基的分子轨道与烯丙基类似，并且R也是连在羰基非键分子轨道的节面上，因此该 α, β—不饱和羧酸分子的非键分子轨道也是全部限定在羧基上的，并且连接R与羧基的键是准单键，R将不与羧基发生 π 相互作用，即产生所谓交叉共轭现象。由此可见，当 α, β—不饱和醛的醛基中的氢原子被 —OH、—NH_2 和卤素等助色团取代后，其共轭链不但没有增长一节，反而被缩短一节，从而导致最高成键 π 轨道能级下降，而最低反键π*轨道的能级上升。因此，使n→π* 跃迁所需的能量ΔE增大，故产生 n→π* 跃迁光谱的紫移现象，由此不难看出，在同样条件下，π→π* 跃迁光谱也必然产生

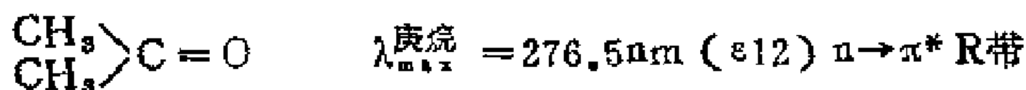
紫移现象。实验指出：α,β—不饱和醛的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的λ_{max}为207nm，而α,β—不饱和酸的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的 λ_{max} 则为193 nm。由此可见，实验事实有力地证明了上述判断。

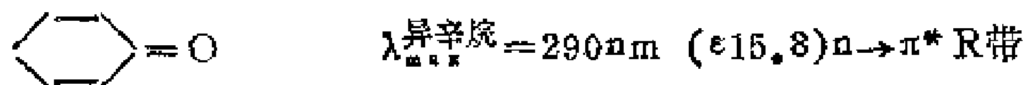
五、吸收带与分子结构

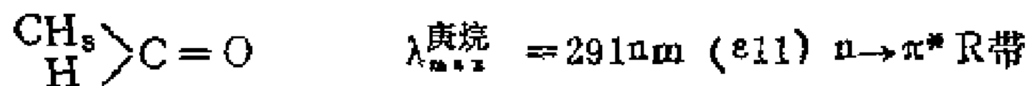
吸收带就是吸收峰在紫外—可见光谱中的波带位置。根据分子轨道的种类，可以把吸收带分为四种类型，以便在解析光谱时，可从这些吸收带推测有机化合物分子结构情况。

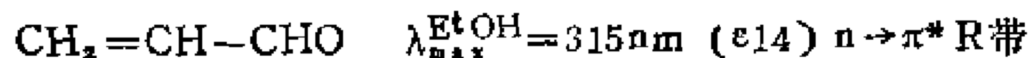
1. R 吸收带与分子结构

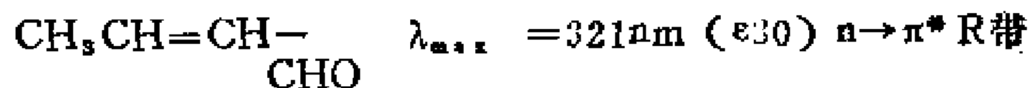
R吸收带是由含杂原子的发色团或此类发色团与碳—碳双键所形成的共轭基团所产生的吸收峰的总称，是$n\rightarrow\pi^*$跃迁所产生的吸收带。系从德文 Radikal(基团)而得名的。特点是处于较长波带范围，吸收强度都很弱，一般 $\varepsilon<100$ ($\log\varepsilon 2$)。使用极性溶剂时，溶剂极性增加，则R带发生紫移。当有强吸收峰在其附近时，R带有时出现长移，有时被掩盖。例如：


$(CH_3)_2C=O$　$\lambda_{max}^{庚烷}=276.5nm$ ($\varepsilon 12$) $n\rightarrow\pi^*$ R带


环己酮 =O　$\lambda_{max}^{异辛烷}=290nm$ ($\varepsilon 15.8$) $n\rightarrow\pi^*$ R带


CH_3CHO　$\lambda_{max}^{庚烷}=291nm$ ($\varepsilon 11$) $n\rightarrow\pi^*$ R带

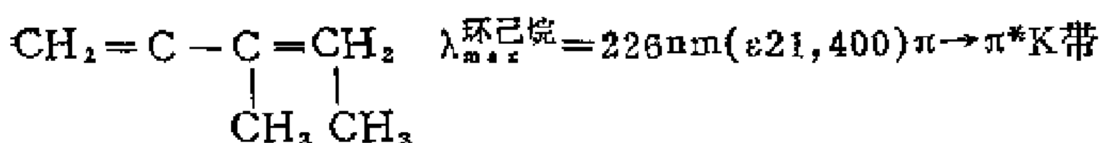

$CH_2=CH-CHO$　$\lambda_{max}^{EtOH}=315nm$ ($\varepsilon 14$) $n\rightarrow\pi^*$ R带

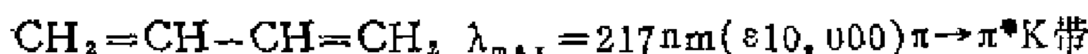

$CH_3CH=CH-CHO$　$\lambda_{max}=321nm$ ($\varepsilon 30$) $n\rightarrow\pi^*$ R带

2. K 吸收带与分子结构

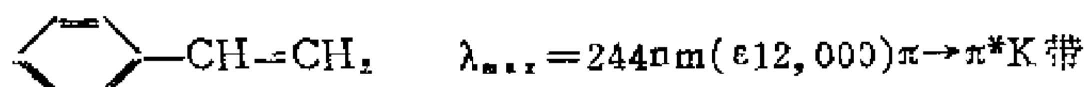
K吸收带系从德文 Konjugation（共轭作用）而得名，它是由共轭双键的 $\pi\rightarrow\pi^*$跃迁所产生的。它的特点是吸收峰的波长比R带短，吸收强度特别强，$\varepsilon>10,000$（log4）。例如：

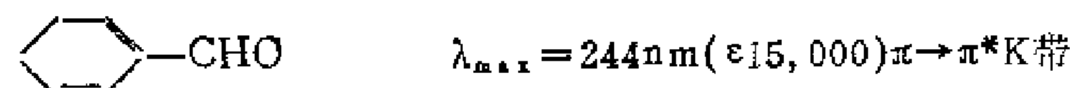












当共轭链增长时，最大吸收波长即发生红移，化合物由无色变为有色，吸收强度也随之增加。

共轭二烯或多烯的K吸收带与α，β—不饱和酮的K吸收带可用下法区别：前者的K吸收带与溶剂的极性无关；但后者的K吸收带则随着溶剂极性的增加而产生向红位移，同时吸收强度也要增加。

3. B 吸收带与分子结构

B吸收带是从德文 Benzenoid（苯的）而得名的，它是芳香族（包括杂环芳香族）化合物的特征吸收带，是分子中的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁与苯环的振动互相迭加所引起的，在 230～270nm（ε约200）谱带上，出现精细结构的吸收，又称苯的多重吸收带，见图14—8。在极性溶剂中测定时，B带常出

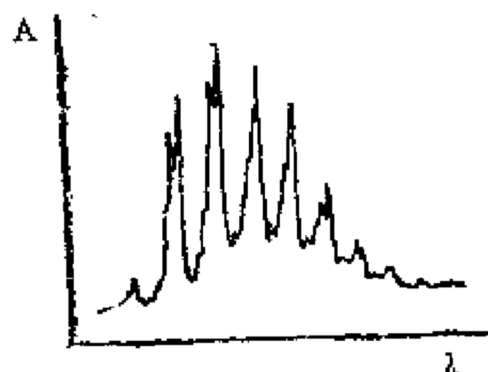


图14—8　苯的B吸收带的精细结构

现一宽峰，其重心在 256nm 附近，ε 为 220。B 带的精细结构常用来识别芳香族化合物，但苯环被取代后，这些小峰即行消失或部分消失。故 B 吸收带的精细结构在有些芳香族化合物的光谱上并不出现。当苯环与发色团连接并发生共轭时，则有 B 和 K 两种吸收带，其中 B 带的波长较长。例如苯乙烯，在吸收光谱上除出现K带外，还有一个 λ_{max}为282nm（ε为450）的吸收带，这就是B带。在芳香族化合物的光谱上，如果有K、B及R吸收带，则R带的波长最长。

4. E 吸收带与分子结构

芳香族化合物的K带在有些文献上常被称为E带。它也是芳香族化合物的特征吸收，乃是由 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所产生的。ε约为2,000～14,000。E 带又可分为 E_1和E_2两个吸收带。E_1带的吸收峰大约在180nm处出现，ε 为47,000(log ε＞4)，E_2带的吸收峰大约在200nm处出现，ε 为7,000(log ε≤4)，二者都属于强吸收。E_1 带在远紫外区，在仪器上是观察不到的，因而不常用。当苯环上有助色团如—OH、—Cl 等取代时，E_2带则出现长移，一般在 210nm 左右；但当苯环上有发色团取代并且与苯环共轭时，则E_2带常与发色团的K带合并，吸收峰更出现长移，并且使B 带也向长波移动。如苯乙酮的三个吸收峰为240nm(ε13,000)，278nm(ε1,110) 及319 nm（ε50），它们分别属于K带、B带及R带。

在苯的六个分子轨道中，有两对是二重简并的，如图14—9所示。

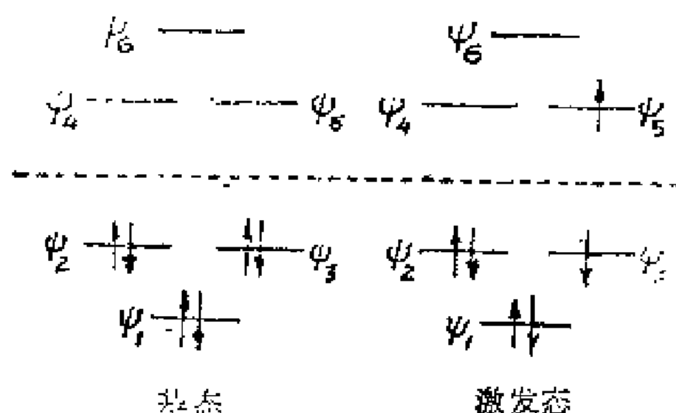


图14—9　苯分子的基态和激发态

当分子在基态时，π电子的最高占据轨道是ψ_2和ψ_3，它们的能级相同，最低空轨道是ψ_4和ψ_5，它们的能级也相同。当π电子受到激发时，首先可能出现四种形式的跃迁：



$\psi_2 \rightarrow \psi_4$；$\psi_2 \rightarrow \psi_5$；$\psi_3 \rightarrow \psi_4$；$\psi_3 \rightarrow \psi_5$

因为这四种跃迁的激发能都相等，所以四种激发态理应有相同的能级，即在紫外光谱中四个吸收峰的波长应该相同。但是实验测得苯具有波长不同的三个吸收峰：184nm ($\log \varepsilon > 4$)、203nm(ε7,400)和254nm(ε220)，它们分别属于E_1带、E_2带和B带。实验表明：上述的四个激发态实际上已分裂成如图14—10所示的形式。这是因为各激发能之间的差值小于激发能本身时，由于电子之

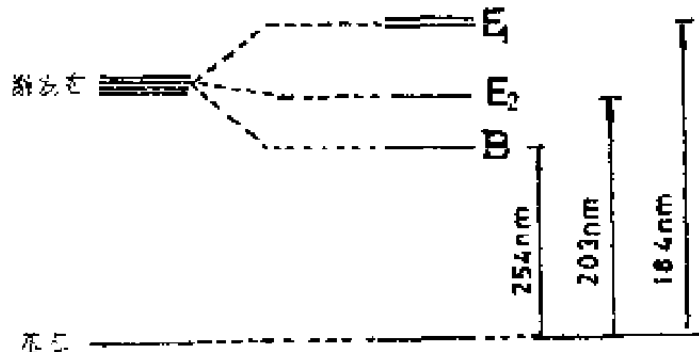


图14—10　苯分子激发态的能级分裂

间的相斥作用而使能级分裂。在光谱中也就相应地出现 E_1 带、E_2带和B带。

六、电子吸收光谱的溶剂效应

1. 溶剂极性对光谱的影响

化合物在溶液中的紫外—可见吸收光谱和它的气体光谱不同，在非极性溶剂如己烷中所得到的光谱接近于气体光谱。极性溶剂对溶质的吸收带影响较大，这是因为溶剂和溶质间常形成氢键，同时溶剂的偶极亦可使溶质产生诱导偶极，引起$n\to\pi^*$跃迁和$\pi\to\pi^*$跃迁吸收带的迁移。

$n\to\pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰随溶剂极性的增大而向短波方向移动。这是因为未共用电子对所占据的是杂化轨道，负电荷的中心与原子核不重合，因而使分子具有较大的偶极矩并可与溶剂分子形成氢键，当基态电子跃迁到反键轨道上时，它对分子偶极矩的贡献就小得多，并且再也不能与溶剂分子形成氢键了（详见第十七章）。故具有非键电子的分子与氢键溶剂的作用强度必然基态大于激发态。结果，随着溶剂形成氢键缔合能力的增强（即极性增强），$n\to\pi^*$ 跃迁所引起的吸收将向短波方向移动，即发生所谓紫移现象。见图14—11。

$\pi\to\pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰随着溶剂极性的增大而向长波移动。这是因为在多数 $\pi\to\pi^*$ 跃迁中激发态的极化性要强于基态，而极性溶剂与样品分子诱导偶极之间的相互作用将使能级降低，由于π^*电子的诱导偶极大，故它与极性溶剂的相互作用就强，其能级降低的就更大，如图14—12所示。

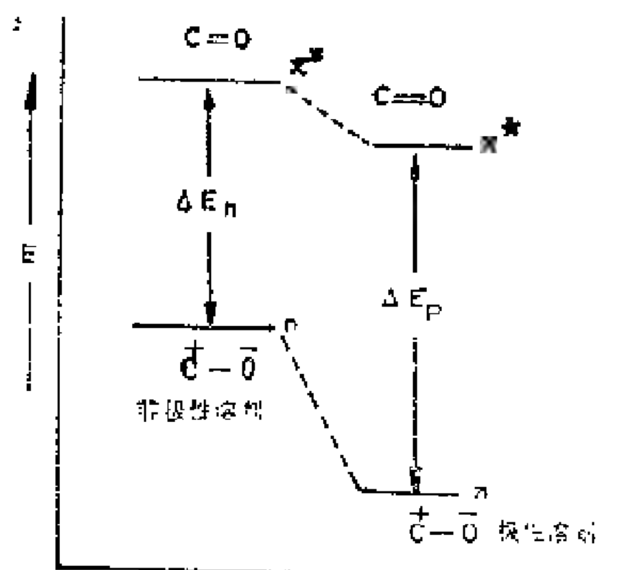


图14—11　n→π* 跃迁的溶剂效应

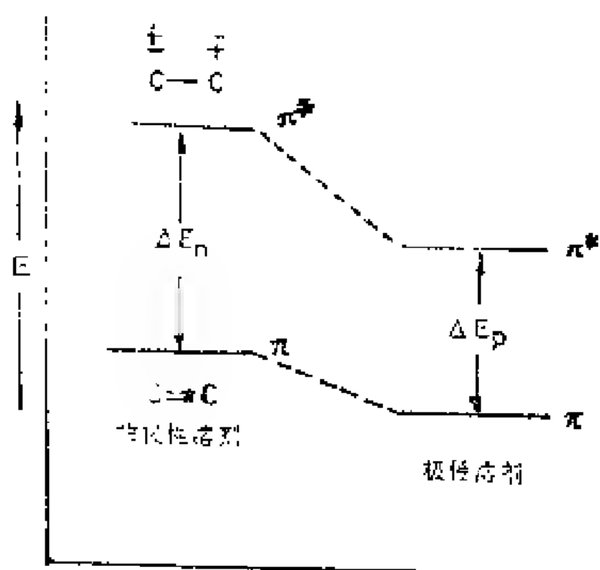


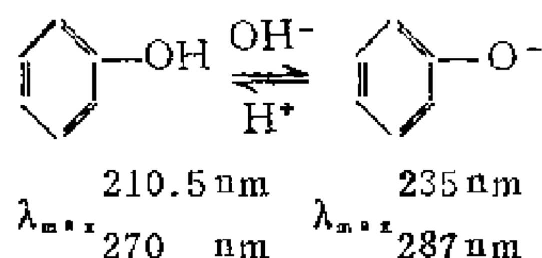
图14—12　π→π* 跃迁的溶剂效应

于是π→π*跃迁在极性溶剂中的跃迁能ΔE_2小于无极性溶剂作用的跃迁能ΔE_1，因此在极性溶剂的影响下，π→π* 跃迁

产生的吸收峰将向长波方向移动，即产生向红位移，由此可见，在测定紫外—可见光谱时，一定要注意溶剂的影响。

2. 溶剂pH值对光谱的影响

在测定酸性或碱性物质时，溶剂的 pH 值对光谱的影响很大。例如：酚类化合物在酸、碱性溶液中解离情况不同，其吸收光谱也不同。



λ_{max} 210.5 nm, 270 nm　　λ_{max} 235 nm, 287 nm

有时还可利用由于溶剂 pH 值的变化所引起的样品紫外—可见吸收光谱的变化来测定结构中的酸、酚性基团，例如黄酮中的第 7、4 位的—OH即可用碱性的 NaOAc 试剂来测定其紫外—可见吸收光谱，然后再与在酚酸性条件下所测得的紫外—可见吸收光谱做比较，即可确知该基团是否存在。

第十五章

有机化合物的同系线性规律

分子结构与性能的关系，是化学中一个带有根本性的基础理论问题。这不但是药物、农药、染料、炸药、照相材料等工业的基础，也是高分子及其它材料科学的基础。近年来由于量子化学方法的发展和光谱、质谱、核磁等技术的广泛应用，这方面有突飞猛进的发展，结构性能关系已作为现代化学的五大分支（即合成、分析、结构与性能、反应和量子化学）之一而出现.整个化学学科也正因此而日益改变面貌,正在由一种基本上是描述性的定性科学，发展成为一种推理性更强的定量科学。这对今后的化学工业、制药工业和其它工农业生产，都将产生重大的影响〔64〕。

近年来，我国著名理论有机化学家蒋明谦教授在探讨分子结构—性能关系时，以辩证唯物主义的基本法则——对立统一法则为武器，勇敢地冲破了有机化学中“突出功能基效应，强调类型反应”等传统观念的束缚,正确地处理了分子整体性与基团相对独立性的辩证关系。他本着抓“主要矛盾”和“主要矛盾方面”的原则,着重于寻找体现分子的整体性的结构因素，这样就导致了由同系序数和能级序数构成的同系因子的发现，利用同系因子这个结构因素来联系与分子中电子活动有关的各种物理化学性能，结果找到了同系物结构性

能关系中的一个具有普遍性、精确性和专一性的简单规律，即同系线性规律。这是理论有机化学中继1965年美国化学家Woodward 和 Hoffmann 提出分子轨道对称性守恒原理之后的又一次重大发现，也是中国科学家向世界科学宝库奉献的又一颗光彩夺目的明珠。这方面的内容是十分丰富的，但由于篇幅所限，下面只作简要介绍。

一、同系线性规律

在化合物的不同类型的物理化学性能中，同系递变的现象虽然大体上是类似的，但递变所依存的基本结构因素并不都是相同的。例如，组分型或加和型一类的性能，如分子量、克分子容积、克分子熵等，主要依赖于分子中原子的种类和数目，分子结构的影响是很微小的。反之，结构型一类的性能，如电子能级、电离电位、电子光谱等，主要依赖于分子的基干或整体结构，而组分原子的种类和数目的影响甚微。至于凝聚型一类的性能，如熔点、沸点、粘度等，则主要是依存于分子间的各种凝聚力，而分子的结构则是次要的因素（详见第十七章）。这各类型的性能所依存的结构因素既然不同，它们同系递变规律的形式也应是不同的。

要确切地了解一种性能的同系递变规律，首先须要明确这种性能所依存的结构基础。现今除了加和型性能外，结构型和凝聚型性能所依存的结构因素都还不明确。因此，在寻找同系递变的定量规律时，首先须要确定递变所依存的结构因素。结构因素本身在一个同系列中的递变关系，也还有待于阐明。只有这后一任务完成以后，才可能以简单明确的方

式表达出分子结构与这些类型的物理化学性能之间的同系递变定量规律。

在本章中，我们只拟讨论结构型的，特别是基于电子活动的各种物理化学性能的同系递变定量规律。对于依存于电子活动的各种性能，组分原子本身的特性，如原子量、原子价、原子半径等，作为分子的结构因素，具有一定的影响。但分子轨道能级则是更为基本的结构因素。分子轨道能级及其差量是这类物理化学性能所依存的结构基础。在各分子轨道中，最高占据轨道和最低空轨道的能量是最重要的，其它各轨道的能量影响较小。

在一系列的同系物 X—An—Y 中，各化合物的相应的分子轨道能级，例如各最高、次高占据轨道或各最低、次低空轨道，很显然一方面是依赖于代表同系物次序的同系序数，而另一方面则又依赖于代表各分子轨道次序的能级序数。因此，表示同系物相应能级递变关系的结构因素，必须包括这两种序数。

同系序数代表一个化合物在一个同系列中的位次，同时也即表示它的连接链—An—的长度。在简单的同系列中，即在端基 X与Y 都是氢原子或非共轭基团时，链单位数 n 即可以代表同系物的序数。在比较这类的各同系列时，只要链单位A是相同的，尽管两个端基X和Y都不相同，凡是 n 值相同的化合物，其在同系列中的位次都是相同的。

能级序数表示某一个能级在所有各能级中的位次或顺序，它是用来联系各相应能级的，例如各最高占据轨道、各最低空轨道、或其它的各相应的低层或高层轨道。对于同系物的电子活动性能，只有相应的能级才是可以互相比较的。

比较一个系列的某种性能，往往意味着比较它们的相应能级，特别是在研究同系递变的定量关系时更是如此。故应用适当的能级序数是很重要的。

同系物的同系序数和能级序数，以不同形式出现在各种分子轨道法所推导出的能级函数中。在各种不同的计算方法中，能量函数的形式不同，因而这两个序数的作用也不完全一致。例如，在 Hückel 分子轨道法（HMO）中，对于共轭多烯系列 $H-(CH=CH)_n-H$，各分子轨道的能量是以下式表示的：

$$E_j=\alpha+2\beta\cos\frac{j\pi}{2n+1}=\alpha+m_j\beta \qquad (15\cdot1)$$

其中 α 为 Coulomb 积分，β 为共振积分或交换积分，j 为表示分子轨道层次的序数即能级序数。在分子轨道法的自由电子模型（FE）中，对于这同一系列化合物的分子轨道能量，是以下式表示的：

$$Er=\frac{h^2r^2}{8md^2(2n+1)^2}=K\frac{r^2}{(2n+1)^2} \qquad (15\cdot2)$$

其中 h 是 Planck 常数，m 是电子质量，d 是C—C键长，K 是一常数。在其它的分子轨道法计算中，更有种种比较复杂的表现形式。但是其所包括的因素，最主要的还是同系序数 n 和一个表示能级次序的参数，例如 j 或 r 等。

文献[65]中曾经指出：同系共轭多烯的电子吸收峰的频率或波数，是以烯键数 n 的一种几何级数而递变的。这就是说，光谱峰频率的同系递变是同系序数 n 的一种指数函数。HMO 法中轨道能量 E_j 的余弦函数（式15·1）在数学上是可以表示为指数函数的形式的：

$$\cos\frac{j\pi}{2n+1}=\frac{1}{2}\left(e^{\frac{j\pi}{2n+1}\cdot i}+e^{-\frac{j\pi}{2n+1}\cdot i}\right)$$

于是，一个同系列中各种性能的“几何级数式”的递变关系，可以依照余弦函数的例子，用同系序数n的指数函数，例如：

$$\alpha^{-\frac{j\pi}{2n+1}}\left(\text{或 }\alpha^{\frac{j\pi}{2n+1}}\right)$$

一类函数形式来表示，其α是作为指数函数底数的一个参数（注意此处α代表能级序数，而不是 Coulomb 积分的符号）。

在 HMO 法中，能级序数是从最下层轨道开始计算的，各分子轨道的序数 j 或 r 都是以同系序数 n 的函数来表示的。因此，一系列同系物的相应的分子轨道能级的序数，是随同系序数的改变而改变的。如果将能级的编号顺序加以改变，则对于相应的能级可以采用相同的能级序数来表示。这样就可以将相应能级的序数作为一个共同因子，而将其包括在上述指数函数的底数α之中。因此，一个以包括能级序数 j 或 r 的参数α为底数，以同系序数的倒数 1/n 为指数的函数，例如 $\alpha^{-\frac{2}{n}}$或$\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2}{n}}$，可以代表同系递变的基本结构因素，并将它叫做同系递变因子，简称同系因子。

在这样确定的同系因子中，同系序数 n 的数值为 0，1，2，3，等正整数，这完全是由同系物的分子结构决定的。底数α的数值表示同系递变中的能级顺序，其数值应该是从某一基准能级开始的一系列整数值。考虑到最高占据轨道和最低空轨道是电子活动最频繁的，也是决定性能最主要的分子

轨道，而同时又是研究结构性能关系时最常遇到的轨道，如果分子轨道的编号顺序从这里开始，将是较为简便的。并且，在常见的和众多的交替烃类化合物中，各 HMO 分子轨道能级是在一个零级（即非键轨道）的两边对称排列的（见第九章中的成对定理）。如果能级序数 α 从零级轨道开始计算，则各占据轨道和各空轨道就不须要用两套 α 值，而可以用同一系列的 α 值来表示，这对于研究电子的跃迁能和光谱等将是最为便利的。相当于零级的轨道是成键轨道与反键轨道之间的分界线，相当于共轭烯类的非键轨道，或一个孤立的碳原子 P—电子的能级。对于一系列同系物来说，这个零级轨道的能量是相同的。这就要求表示这一轨道的指数函数 $\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2}{n}}$ 中的 α 值等于 1。如果我们以这个相当于零级的轨道为基准，设定 $\alpha=1$，则可以确定：对于一个同系列中各顺序的占据轨道，从最高的一个算起，α 值依次分别为 2，3，4，5……这个系列的各数值也同样适用于从最低空轨道算起的各顺序的空轨道。这个经验的关系可以表示为 n 和 j 的函数如下：

$$\left.\begin{array}{ll}\text{各占据轨道} & \alpha=(n-j+2)\\ \text{各空轨道} & \alpha=(j-n+1)\end{array}\right\} \qquad (15\cdot3)$$

应用这样定义的同系因子 $\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2}{n}}$，结果发现：在广义同系物 XAnY 的系列中，相应的各分子轨道的能量 E，各相应能级的差量 ΔE，以及与它们直接相关或依存于它们的各种物理化学性能 P，都是这个同系因子的良好的线性函数。这就是说：对于有关电子活动的性能的同系递变现象，我们

有以下几种关联方程式：

$$E = a + b\left(\frac{1}{2}\right)^{2/m} \qquad (15\cdot4)$$

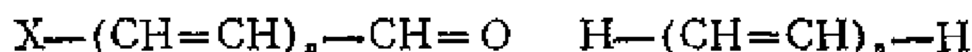
$$\Delta E = a' + b'\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{2/n} \qquad (15\cdot5)$$

$$P = a'' + b''\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{2/n} \qquad (15\cdot6)$$

由于这三个方程式普遍适用于各类型同系物的各种主要物理化学性能的递变情况，因此我们将它们所体现的同系递变关系总起来叫做同系递变线性规律，简称同系线性规律。

二、端基当量

如果同系列 X—An—Y 的一个或两个端基与连接链有共轭作用，则端基中的共轭双键数也成为确定一个化合物相对位次的重要因素。因为在端基不同的系列，即使链单位 A 的结构相同而数目 n 也相等的化合物，其位次也不一定是相应的。例如，在不同的双键共轭体系中，电子吸收峰的波长主要取决于共轭双键的总数。因此，相应的化合物的吸收峰大体上有相应的波长。如果我们比较烯醛（A）与烯烃(B)系列，



（A）　　　　　　　　（B）

甲基丙烯醛在同系列中的相对位次相当于丁二烯；ω—甲基戊二烯醛相当于己三烯，而 ω—甲基庚三烯醛则相当于辛四烯。这表明一个末端醛基相当于一个烯键。并且烯醛系列中一个末端苯环、呋喃环和二茂铁环，都相当于二个共轭烯键，而一个对甲氧基苯环则相当于三个共轭烯键。这些例子都说

明，共轭端基对于同系物性能的影响也相当于一定数目的链单位，它们的结构效应也必须与链单位合并计算。在这样的同系列中，仅是链单位数就不足以表示一个化合物的相对位次，故必须将端基中与链单位共轭的双键数也包括在同系序数之内。端基与链共轭时涉及的双键数目，是由端基的结构与共轭情况决定的。这个数目叫做端基当量，以 t 表示。在 $t\neq0$ 的情况下，同系序数是链单位数 n 与两个端基的当量 t 之和，以 N 表示，即

$$N=n+t \qquad (15\cdot7)$$

对于这样的具有一定端基当量的同系列，同系线性方程式（式15·4至15·6）中的 n 值都应以 N 值来代替。

同系因子中的链单位 n 和能级序数 α 的数值都是明确一定的，但端基当量 t 的数值有时就不是十分明确的。在前人的工作中，对于同一个基团的当量也往往有不同的数值。文献[66]中对于各类端基，按照其结构及其与主链的共轭情况已采用了统一的计算方法。

在所有的同系列中最简单的端基是氢原子，它可以作为端基当量的基准。就氢原子本身的结构来说，在所有情况下它都不能算入连接链单位之内。就氢原子的结构效应而言，在所有的系列中，它都不能增长链结构的共轭效应或同系效应。故在任何同系列中，无论是共轭链或非共轭链上，氢原子作为端基的当量都是零。

同样，凡不能作为链结构的一个单位看待，也不能增大链上共轭效应的端基，无论是原子或基团，也无论其结构内部有无可供共轭的双键，其端基当量也都是零。

在烷基链末端的基团，无论其本身的结构如何以及其中

是否含有共轭体系，凡是不能增多链单位数目的，其端基当量都应该等于零，实际上，这样计算的结果都符合同系线性规律。

常见的端基当量不为零的端基有：p—电子共轭端基、碳属链状共轭端基、碳属环状共轭端基、芳烃环端基、杂环端基、并结端基等。在共轭链的末端，上述端基的当量一般等于端基中所含双键或p—轨道的数目。但有时也取决于端基与主链共轭极化的情况以及另一末端基团的效应，其具体数值见表15—1。

表15—1　常见端基的端基当量

端基 \ 连接链		烷链 $-(CH_2)_n-$	烯链 $-(CH=CH)_n-$	炔链 $-(C\equiv C)_n$
原子	—H	0	0	0
	—F	0	0	—
	—Cl	0	0	—
	—Br	0	0	—
	—I	0	0	—
氧属基团	—OH	0	0	—
	—OR	0	0	—
	$-O^-$	0	—	—
	—OCOR	0	0	—
硫属基团	—SH	0	1	—
	—SR	0	1	—
氮属基团	$-NH_2$	0	1	—
	—NHR	0	1	—
	$-NR_2$	0	1	—
	—C≡N	—	1	—

续表15—1

端基 \ 连接链		烷链 $-(CH_2)_n-$	烯链 $-(CH=CH)_n-$	炔链 $-(C\equiv C)_n-$
羰属基团	$-CH=O$	—	1	—
	$-COMe$	0	1	—
	$-COOH$	0	1	—
	$-COOMe$	—	1	—
	$-COOEt$	—	1	—
烷属基团	$-Me$	—	0	0
	$-Et$	—	0	0
	$-CH_2R$	—	0	—
	$-CHRR'$	0	0	—
	$-CRR'R''$	0	0	0
	—环烷基	—	—	0
烯属基团	$-CH=CH_2$	0	1	—
	$-CH=CMe_2$	—	1	—
	$-CMe=CH_2$	—	1	—
	$-CH=CH-C_6H_5$	—	3	—
	$-CH=C(C_6H_5)_2$	—	3	—
	—[环状结构式]	—	1	1
	—[环状结构式]	—	2	—
苯属基团	—[苯环结构式]	—	2	2
	—[苯环结构式](Me, Me, Me)	—	—	2
	—[苯环结构式]$-NR_2$	—	3	—

续表15—1

端基 \ 连接链		烷链 $-(CH_2)_n-$	烯链 $-(CH=CH)_n-$	炔链 $-(C\equiv C)_n-$
苯属基团	$-NO_2$	—	3	—
	$-OR$	—	3	—
		—	4	4
萘基	(1—萘基)	—	5	5
	(2—萘基)	—	3	3
蒽基	(1—蒽基)	—	6	6
	(9—蒽基)	—	—	5
菲基	(2—菲基)	—	4	4
	(3—菲基)	—	6	6

续表15—1

端基 \ 连接链	烷链 —$(CH_2)_n$—	烯链 —$(CH=CH)_n$—	炔链 —$(C\equiv C)_n$—
菲基 (9—菲基)	—	—	5

三、代基当量

同系物的链结构和端基部分都可以带有若干取代基。这些取代基对于性能也有一定的影响。如果它们在同系列的基干结构上的位置是不规则的，则它们的效应就不能包括在同系列的通式之中，因而就须要分别处理。在端基当量为零的系列中，整个端基对于同系列的基干结构也起着取代基的作用，它们的影响也还须要加以考虑。这些取代基对于性能的效应，虽然比起主链和端基来要小得多，但也是不可忽视的，特别是在取代基数目很多的情况下，取代基效应也可以成为很显著的结构因素。

主链结构对于同系物各种电子活动性能具有决定性的影响，这已由同系线性规律充分地表现出来。这个规律体现了所有各类型的同系列的共性，也就是分子的整体性。取代基的效应是随基团的种类和结构而各不相同，是由基团的特性，即其结构和其组分原子的特性决定的。并且，取代基的效应一般都表现明显的加和性。这些事实都表明，在分子整体性的制约下，各个取代基都表现出明显的相对独立性。

在一个共轭体系上，一个取代基的电子效应是它对于共轭体系的诱导效应和共轭效应的总和，所以一个取代基的当量应该包括它的诱导效应指数 I 和它的共轭效应指数 C。文献中已有大量事实表明，在不同的共轭体系上，同一个取代基对于电子吸收峰位置的影响，往往差异很大。例如经验规律指出，一个烷基在烯链上的红移效应是5nm，而在烯醛、烯酮、烯酸和烯酯上，则是 10nm；又如：羟基处于一个共轭烯链的末端，并不表现端基的作用；但当它处于烯醛酮链的末端时，则可表现明显的端基效应。一个溴原子在烯链上的效应是17nm，而在烯酮链上则是23nm。这表明一个取代基在不同的主链上其共轭效应的大小是不同的。

在一个共轭体系上，一个取代基所处的位置不同时，往往有位置效应。经验规律表明，烷基、烷氧基等在烯醛酮链上的效应是随 α—、β—和 γ—位置而不同的。因而在不同的位置上，往往须要用不同的代基常数。

在分析过大量的电子吸收光谱数据以后发现：取代基的位置效应可以用一个一定的代基当量基值S_0及其倍数 S 来表示；而取代基与主链的不同程度的共轭效应，除作为端基的情况以外，可以分为强共轭基团和弱共轭基团两类，分别与二种不同的代基当量基值S_0和S_0'来表示。对于与主链只有微弱共轭效应（C_σ和一部分C_p）的基团，如烯链上烷属基团和卤素等，其代基当量中诱导效应指数 I 与共轭效应指数 C 的比例大体相等，代基当量基值可以按下式计算：

$$S_0=\frac{1}{2}(I+C) \qquad (15\cdot8)$$

但是，对于与主链有较大共轭效应（C_π和一部分C_p）的基

团，如羟基、烷氧基等，其代基当量中的共轭效应指数的作用增大，其基值可以按下式计算：

$$S_0' = \frac{1}{2} I + C \qquad (15\cdot9)$$

在同系物中，取代基的效应一般远小于主链的同系效应。故取代基是在主链的同系效应的制约下起作用的，并且随着主链上同系序数N的增大，代基当量S的效应越来越小。因此，代基当量是附加于同系序数的。取代同系物的性能可用下列近似的扩大同系线性方程式来表示：

$$P = a + b\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{2/(N+S)} \qquad (15\cdot10)$$

大量的事实表明，用（15·8）和（15·9）两式所规定的代基当量基值，扩大的同系线性方程式（15·10）是广泛适用的，用于计算几千个取代化合物的电子光谱吸收峰的波长以及其它性能，都取得了令人满意的结果。现把部分常见基团的代基当量的基值 S_0 及其常用值 $3/2\,S_0$ 列在表15—2中，其中的诱导效应指数是按文献[67]、[68]的方法计算的；共轭效应指数是按文献[66]的方法计算的。

四、同系线性规律的适用范围

同系线性规律适用的结构范围，可以包括各种类型的有机和无机化合物。有机物中经过验证的有脂链物（A）、脂烯链物（B）、叠烯链物（C）、炔链物（D）、联苯链物（E）、并苯链物（F、G、H）以及杂链物如（I）等，和它们的正负离子，X和Y可以是各种原子或各种有机及无机基团。

表15—2 常见取代基的代基当量

取代基	代号	I/2	C/2	S_0	$3S_0/2$
$-CH_3$	Me	−0.0045	−0.0791	−0.0836	−0.1254
$-C_2H_5$	Et	−0.0062	−0.0923	−0.0985	−0.1477
$-C_3H_7$	Pr	−0.0068	−0.0923	−0.0991	−0.1486
$-C_4H_9$	Bu	−0.0070	−0.0923	−0.0993	−0.1489
$-C_5H_{11}$	Pn, Am	−0.0071	−0.0923	−0.0994	−0.1490
$-CH{=}CH_2$		0.0144	−0.2500	−0.2356	−0.3534
$-CH{=}CHMe$		0.0138	−0.2500	−0.2362	−0.3543
$-CH{=}CHC_6H_5$		0.0178	−0.2500	−0.2322	−0.3483
$-CH{=}CH{-}OH$		0.0214	−0.2500	−0.2286	−0.3429
$-CH{=}CH{-}OMe$		0.0227	−0.2500	−0.2273	−0.3409
$-CH{=}CH{-}Cl$		0.0236	−0.2500	−0.2264	−0.3396
$-CH{=}CMe_2$		0.0132	−0.2500	−0.2368	−0.3552
$-CH{=}CMeEt$		0.0130	−0.2500	−0.2370	−0.3555
$-CH{=}CCl_2$		0.0327	−0.2500	−0.2173	−0.3260
$-CH{=}CBr_2$		0.0296	−0.2500	−0.2204	−0.3306
$-CMe{=}CH_2$		0.0128	−0.2500	−0.2372	−0.3558
$-CMe{=}CHMe$		0.0122	−0.2500	−0.2378	−0.3567
$-CCl{=}CCl_2$		0.0573	−0.2500	−0.1927	−0.2891
$-CBr{=}CBr_2$		0.0502	−0.2500	−0.1998	−0.2996
$-CHO$		0.0762	+0.2997	+0.3759	+0.6638
$-COMe$		0.0745	+0.2588	+0.3333	+0.5000
$-COOH$		0.0950	+0.1727	+0.2677	+0.4016
$-COOMe$		0.0986	+0.1727	+0.2713	+0.4070
$-COOEt$		0.0984	+0.1727	+0.2711	+0.4067
$-NH_2$		0.0229	−0.4045	−0.3816	−0.5724
$-NHMe$		0.0274	−0.4045	−0.3771	−0.5657
$-NHEt$		0.0268	−0.4045	−0.3777	−0.5666

续表15—2

取　代　基	代 号	I/2	C/2	S_0	$3S_0/2$
—NHPr		0.0265	−0.4045	−0.3780	−0.5670
—NHBu		0.0264	−0.4045	−0.3781	−0.5671
—NHCHMe$_2$		0.0258	−0.4045	−0.3787	−0.5681
—NMe$_2$		0.0319	−0.4045	−0.3726	−0.5589
—NMeEt		0.0313	−0.4045	−0.3732	−0.5598
—NEt$_2$		0.0306	−0.4045	−0.3739	−0.5608
—NH—CH=CH$_2$		0.0344	−0.2023	−0.1679	−0.2519
—NH—CH=CHMe		0.0342	−0.2023	−0.1681	−0.2521
—NH—CHO		0.0573	−0.2205	−0.1632	−0.2448
—NH—COMe		0.0567	−0.2205	−0.1638	−0.2457
—OH		0.0820	−0.3681	−0.2861	−0.4292
—OMe		0.0919	−0.3681	−0.2762	−0.4143
—OEt		0.0913	−0.3681	−0.2768	−0.4152
—OPr		0.0911	−0.3681	−0.2770	−0.4155
—OBu		0.0910	−0.3681	−0.2771	−0.4157
—O—CHO		0.1218	−0.1810	−0.0592	−0.0888
—O—COMe		0.1212	−0.1852	−0.0640	−0.0960
—O—COEt		0.1209	−0.1879	−0.0670	−0.1005
—O—COPr		0.1209	−0.1879	−0.0670	−0.1005
—O—COBu		0.1209	−0.1879	−0.0670	−0.1005
—SH		0.0204	−0.2075	−0.1871	−0.2807
—SMe		0.0157	−0.2075	−0.1918	−0.2877
—SEt		0.0151	−0.2075	−0.1924	−0.2886
—SPr		0.0148	−0.2075	−0.1927	−0.2891
—SBu		0.0148	−0.2075	−0.1927	−0.2891

续表15—2

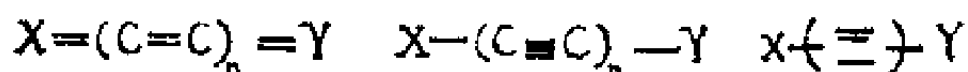
取代基		代号	I/2	C/2	S_e	$3S_e/2$
弱共轭	—F		0.1657	—0.1713	—0.0056	—0.0084
	—Cl		0.0684	—0.0954	—0.0270	—0.0405
	—Br		0.0496	—0.0771	—0.0275	—0.0413
	—I		0.0267	—0.0635	—0.0368	—0.0552
强共轭	—F		0.1657	—0.3425	—0.1768	—0.2652
	—Cl		0.0684	—0.1908	—0.1224	—0.1836
	—Br		0.0496	—0.1542	—0.1046	—0.1569
	—I		0.0267	—0.1269	—0.1002	—0.1503



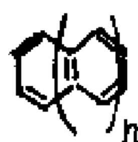
(A)

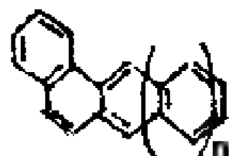


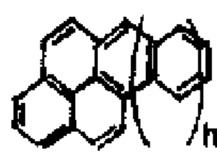
(B)

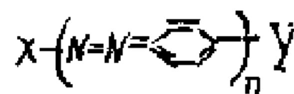


(C) (D) (E)









(F) (G) (H) (I)

同系线性规律适用的性能范围，包括了所有与化合物分子中的电子活动有关的各种性能，其中包括各分子轨道的能量、能级差量和依存于它们的各种物理化学性能，如电离电位、氧化还原电位、电子光谱频率、电荷分布、化学位移以及反

应平衡和反应速度常数等。将各取代基当量之和附加于同系序数之上，这样扩大的同系线性规律的方程式，可以普遍地应用于在基干结构上具有各种取代基的同系物[69][70]。

五、同系线性规律的主要用途

同系线性规律的用途颇广，现仅将它的一些主要用途归纳为几个方面，概括地介绍一下。

1. 预计性能的数量

同系线性规律是一个精确的直线关系。和任何直线规律一样，只需要两个精确可靠的实验数据，就可以确定直线关系的方程式，从而可以推算应属直线范围的其它数值。这样在一个同系列中，只需要准确地测定了的两个化合物的某种性能，即可以预计所有其它同系物同一性能的数值，因而可以省去大量的实验工作。

2. 推断性能的结构基础

分子的物理化学性能具有一定的结构基础。同系线性规律所体现的是在一定结构基础上的结构—性能关系。因此，根据某一性能是否符合同系线性规律，就可以推断该性能所依存的结构基础。例如，烷烃电离时失去的是一个σ电子，一般往往认为这是由于分子局部结构的效应，虽然早在1951年就有人用量子化学的计算指明，烷烃电离时所除去的电子是从一个遍布于整个分子的分子轨道上除去的，但并没有被广泛接受。现在根据正烷类同系列电离电位与同系因子之间

的良好的同系直线，和它与诱导效应指数之间不规则的曲线，可以推定：烷类与胺类、醇类、卤烷类等不同，后几类化合物中杂原子上带有 p—电子对，电离时首先是从分子的一个局部即杂原子上除去电子，是基团局部效应的表现；而烷类的电离的结构基础则确是分子整体性的表现。

3. 估计结构单位的效应

在复杂的链结构中，同系线性规律可以用来估计或检验所用链结构单位的数值是否正确。例如，在烷、烯、炔三种链结构中，烷链是以一个碳原子（一个—CH_2—）为一个单位的，不能合并，烯、炔链是以两个碳原子（一个烯键或一个炔键）为一个单位的，不能拆开。而在一个多联苯链中，一个苯环是作为两个链单位的，但在并苯链中，则作为一个链单位，前者不能合并，后者不容拆开。在所有情况下，无论链单位本身的结构如何，拆开一个链单位则将使同系直线变为向下弯曲，而合并二个链单位则使同系直线变为向上弯曲的曲线。这些类型的结构单位原是有机化学的基础，代表一定的客观规律性，是不能任意改变的。因此，根据同系线性规律来估计或检验某些复杂链结构单位是合理的。

同系直线表明，同一个基团在一个链结构的不同位置上可以有不同的效应，有时起端基的作用，而有时则仅仅起取代基的作用。例如，在烯醛酮链上，ω—或 β—胺基和 ω—或 β—烷硫基都是端基，而在 α—位上则只作为取代基起作用。作为端基构成同系物整个基干结构的一部分，具有完全的共轭作用；而作为取代基则只有很微弱的共轭效应。又如在 α，ω—二胺基和 α，ω—二烷硫基烯烃中，只有一个末端基

团起端基的作用，而另一末端基团则只作为取代基。在一个共轭基干结构的同一位置上的两个不同基团的作用，有时也可以明确地分辨其效应。例如：戊二烯酮的β—位上的胺基，与丙烯酮的ω—胺基的共轭情况完全相同，由于三叉共轭的关系，在戊二烯酮β—位的胺基就转变为取代基。在共轭烯酸的ω—位置上的RS—基构成端基，但硫原子氧化成砜基RSO_2—或亚砜基RSO—时，就只有取代基的作用了。这就确证了二价硫原子上的p—电子对与烯羰链形成p—π共轭，而高价的硫原子就不产生这种作用，只能作为取代基。由于端基与取代基的效应无论从质量或数量上看都有很显著的差别，这种差别不但对于分辨基团的效应有很多用途，对于有机反应和有机合成及药物合成中选择起作用的基团，设计人们所需要的具有特异性能的分子（即分子设计），都将有许多重要的用途。

4. 其它用途

利用同系线性规律还可以估计分子或基团的立体效应；估计分子内氢键的效应；定性地推断某些结构单位的效应；改正不合理的线性关系；阐明性能之间的关系和阐明结构—性能关系中的对立统一规律等。对这方面内容感兴趣的读者，可参看文献[66]。

第十六章
配位场理论简介

一、络合物价键理论的局限性

三种化学键理论都对络合物的结构进行了研究和解释。价键理论最早对络合物中配位体与中央离子的化学键做出了解释。先后提出了 Sidgwick 的配键理论，简单的静电吸引理论和 Pauling 的电价配键与共价配键理论。它认为络合物可分为电价络合物和共价络合物两种，电价络合物是指中央离子与配位体之间是依靠中央离子的正电荷与配位体的负电荷之间的静电 Coulomb 力结合起来的。这种化学键叫做电价配键，其中央离子的电子结构不受配位体的影响，基本上保持自由离子的电子结构。而共价络合物则是以中央离子的空的价电子轨道接受配位体的孤对电子以形成共价键，这时中央离子为了尽可能多地成键，往往会发生电子重排，以腾出更多空的价电子轨道来容纳配位体的电子对。价键理论利用中央离子中空轨道的 sp^3 杂化、dsp^2 杂化、d^2sp^3 杂化和 d^4sp^3 杂化等解释了形成正四面体、正方平面、正八面体和正十二面体等络合物的几何构型和配位数问题，但是它把高自旋络合物看成是电价络合物，而把低自旋络合物看成是共价络合物却与实验事实不完全一致。价键理论对于过渡

金属络合物所表现的各种颜色以及它的稳定性随中央离子的d电子数而变化的一系列现象都无法解释。后来又有人提出内轨与外轨配键理论，它除了可以解释一部分络合物的反应活性之外，并没有突破价键理论原有的局限性，因此价键理论逐渐地让位于随后发展起来的晶体场理论。

二、晶体场理论

早在1929年Bethe就提出了晶体场理论。认为在过渡金属中，金属离子与周围配位体的结合是完全依靠静电作用，即形成类似于晶体中的电价键，不过金属离子仅仅是与周围有限的少数几个配位体相互作用，而不象离子晶体中那样与周围无限多个的配位体相互作用，这种作用是纯粹的静电排斥和吸引，不交换电子，即不形成任何共价键。金属离子在周围配位体的电场作用下，主要是发生五个简并d轨道的能级分裂，在d壳层未充满电子的情况下，这种能级分裂的结果将给络合物带来额外的稳定化能量（即总能量下降），称为晶体场稳定化能。这种由于配位体的电场作用于中央离子上而产生的晶体场稳定化能，就造成了中央离子与周围配位体的附加成键效应，这就是晶体场理论中化学键的特点。

以下用简单的图形来说明中央离子的五个d轨道如何在配位体的电场作用下发生分裂，以及分析晶体场稳定化能的产生。先以正八面体络合物为例，金属离子位于正八面体的中心，正八面体的六个顶角放置着六个配位体，选择如下的x、y、z直角坐标，金属离子位于坐标原点时，它的五个d轨道如图16—1所示。

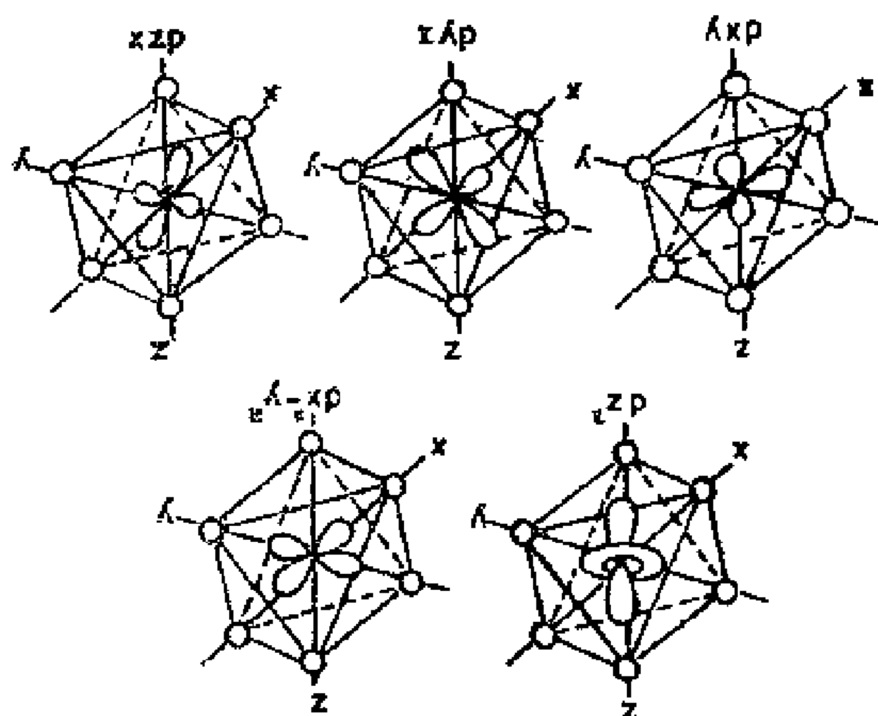


图16—1 正八面体络合物的 d 轨道

从图16—1中可以看到，d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值正好指向六个配位体，而 d_{xy}、d_{yz}、d_{zx} 三个轨道的极大值正好避开配位体方向，因此当这六个配位体沿着 x、y、z 坐标接近金属离子时，配位体的负电荷就会排斥 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中的电子，使这两个轨道的能量升高。另一方面，夹在两个坐标之间的 d_{xy}、d_{yz}、d_{zx} 轨道中的电子则受到较小的排斥，它们的能量相应要比前两个轨道低。d_{z^2} 轨道实际上可看作是 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道的线性组合，面后两个轨道与 $d_{z^2-y^2}$ 轨道在八面体配位场中的能量显然是相同的，因此 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在这八面体场中的能量也应该相同，即形成二重简并轨道。d_{xy}、d_{yz} 和 d_{zx} 三个轨道除了它们的极大值所在平面不同外，它们的形状和所受到的周围环境影响

则是等同的，所以它们形成三重简并轨道。由此可见，在八面体形络合物中，配位体的电场就把原来具有相同能量的五个 d 轨道分裂成两组，一组是高能量的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，或通称为 e_g 轨道，另一组是低能量的 d_{xy}、d_{yz} 和 d_{zx} 轨道，或通称为 t_{2g} 轨道。这里 e 和 t_2 是分子轨道理论中常用符号，脚标 g 是指对八面体的中心呈对称性，e_g 和 t_{2g} 是来自群论的对称性符号，在讨论络合物光谱时，应用这种符号比较方便。中央金属离子的五个 d 轨道能量变化如图16—2 所示：

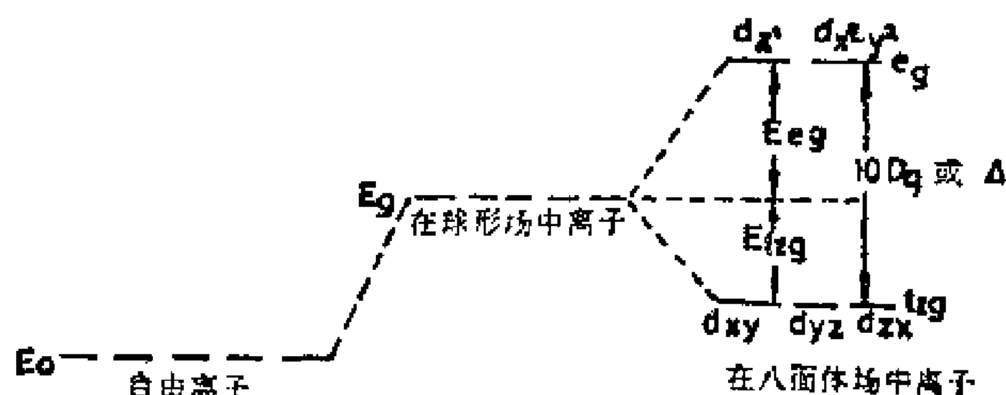


图16—2 正八面体络合物中中央d轨道能级的分裂

当五个 d 轨道在八面体场中分裂成 e_g 和 t_{2g} 这两组轨道时，它们之间的能量差以 10Dq 或 △表示. 量子力学的一个原理指出，在外场作用下，d 轨道在分裂过程中应保持总能量不变. 因此这些轨道能量的升高或降低应选取这样的零点作标准，即假定和配位体总电荷相同的一个球形场作用于 d 轨道上，由于电荷分布呈均匀的球形对称性，这时五个 d 轨道受到的电场作用是完全均等的，故仍保持能量简并面不发生分裂，此时它的能量 E_s 即被选为零点. 应该注意到它与

处在自由离子状态的金属中五个d轨道不受任何外场作用时的能量 E_0 是不相同的。因此有以下关系：

$$\begin{cases} Ee_g - Et_{2g} = 10D_q \\ 2Ee_g + 3Et_{2g} = 0 \end{cases}$$

以上联立方程可解得：

$$Ee_g = +6D_q\ ,\quad Et_{2g} = -4D_q$$

可见在正八面体场中，d轨道能级分裂的结果是 e_g 轨道能量升高了 6 D_q，而 t_{2g} 轨道能量却下降了 4 D_q。

在不同对称性的配位体场作用下，d轨道能级的分裂方式是不相同的。在其它类型几何构型的络合物中，d轨道能级分裂的相对数值（以 D_q 为单位）可按相似办法求出。场的对称性降低，则d轨道能级分裂的组数增加。现将其结果总结于表16—1中。

表16—1　各种对称性场中d轨道能级的分裂

配位数	场对称性	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}
2	直线型	−6.28	10.28	−6.28	1.14	1.14
3	正三角型	5.46	−3.21	5.46	−3.86	−3.86
4	正四面体型	−2.67	−2.67	1.78	1.78	1.78
5	正方平面型	12.28	−4.28	2.28	−5.14	−5.14
6	正八面体型	6.00	6.00	−4.00	−4.00	−4.00

曾经把从络合物光谱测定出的某些过渡金属离子d轨道能级分裂后的能量差 $10D_q$ 值和从自由离子光谱数据估计出来的电子成对能P值相比较，根据上述晶体场理论可以预测它们的d电子构型是属于高自旋或低自旋类型，然后与测定

磁矩的实验相对照，结果完全一致。这就使晶体场理论的基本观点得到有力地支持。当d轨道的简并度被配位体场所降低时，电子在这些分裂后的轨道之间的跃迁将产生电磁辐射的吸收和发射。对$10D_q$数量级较粗略的计算指出，与这种跃迁（即d—d跃迁）相联系的能量相应于在电磁波谱中的可见光区和近紫外区的辐射，因此这就解释了过渡金属络合物经常具有颜色的原因。络合物随着其配位体的不同，稳定性有很大的差别．这可以由配位体场的强弱来说明，其本质在于$10D_q$的大小不同使稳定化能差别较大所造成的．晶体场理论还可进一步解释过渡金属络合物的分子或晶体中八面体构型的变形现象。此外，它对过渡金属络合物的中央离子半径的变化规律以及反应活性中活化能高低的定性估计都可以做出解释。

三、配位场理论

晶体场理论虽然应用了d轨道能级的分裂和稳定化能的产生等基本观点解释了不少实验事实。但在化学光谱序列中，对于不同配位体的场强大小比较所遇到的问题却不好解释．例如为什么卤素离子场强最低，而联吡啶、邻蒽菲等中性分子都有高场强？为什么OH^-反而比H_2O分子场强低？等等，这是晶体场理论中纯静电概念所不能解释的。晶体场理论的着重点完全是在于中央离子的d轨道，而不管配位体的性质，只把它看作是负电荷和中央离子的d电子起了作用，如果中央离子与配位体之间的化学键是属于电价键的话，晶体场理论仍然是有效的．但是对于一些有机络合物，如二茂

铁、二茂镍以及一些含羰基的络合物等，中央金属是原子而不是离子，显然不是以电价键与配位体相结合的，晶体场理论的纯静电观念就不适用了。同时根据近代核磁共振和顺磁共振的测定指出，在配位体的原子核周围也有一定数量的 d 电子自旋密度，即使是一般认为是典型离子型的络合物也不例外，这就说明了中央离子与配位体之间形成了某种程度的共价键，因为只有共价键的形成才会使中央离子的 d 轨道与配位体的轨道相重迭而转化为络合物的分子轨道，这时 d 电子才能由于分子轨道的非定域作用而分布到配位体的核附近。承认中央离子和配位体之间形成某种程度的共价键，即部分地引入某些络合物的分子轨道，这种修改了的晶体场理论就称为配位场理论。

络合物中央离子的外层轨道，凡是轨道极大值方向沿着三个坐标轴指向配位体的，都有可能与配位体的 σ 轨道组成 σ 共价键。例如在正八面体络合物中，第一系列过渡元素中央离子的 $3d_{x^2-y^2}$，$3d_{z^2}$，4s，$4p_x$，$4p_y$，$4p_z$ 等六个轨道就属于这种类型。另外，如中央离子的 t_{2g} 轨道（即 d_{xy}、d_{yz}、d_{zx} 等轨道）与配位体的 σ 轨道不能组成 σ 键，但是当配位体上有 π—轨道时，在对称性匹配的条件下，中央离子的 t_{2g} 轨道可以和它形成 π 键，这种共价键往往是由单独的一方提供一对电子而形成，故又称为 π 配键。配位体上的 π 型轨道可以是配位原子的 p 和 d 等原子轨道，也可以是配位基团的 π 分子轨道。图16—3 仅画出中央离子的 d_{xy} 轨道与配位原子的 p_x，p_y 轨道所形成的 π 配键图形。中央离子与配位体形成共价键时，会对 $10D_q$ 值产生影响，尤其是形成 π 配键时影响较大，以正八面体络合物为例，可以分成两种情

况：

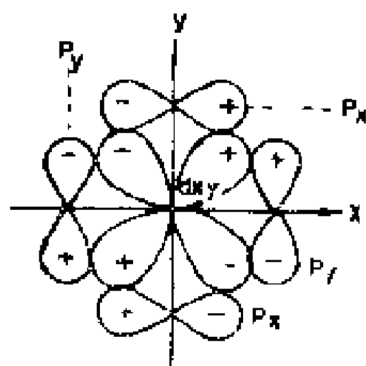


图16—3　中央离子和配位体之间π配键的形成

（1）配位体的π轨道比中央离子 t_{2g} 轨道的能量高，而且是空的（如含有双键配位体的π^*反键轨道）。这时它们之间组成的分子轨道如图16—4所示，中央离子的d(t_{2g})轨道与配位体的π轨道组成一高一低的两个络合物分子轨道。分子轨道理论指出，能量较高的络合物分子轨道在性质上很接近于组成它的能量较高的π轨道，故以符号π′表示，而能量较低的络合物分子轨道在性质上则接近于组成它的能量较低的d(t_{2g})轨道，故以符号 t_{2g} 表示。于是，从中央离子纯粹d轨道的能级分裂间隔转化为络合物分子轨道中的能量间隔时，$10D_q$ 值就增大了，因而 $10D_q$ 值就大于电子成对能P值。在这种情况下，电子在权衡利害得失之后，宁肯花费较小的能量去配偶，而决不去花费更大的能量跃至 e_g 轨道住独身，故此种络合物必为低自旋型。在中央离子与配位体所形成的这种共价键中，中央离子是电子给与者，而配位体却是电子接受者，与正常的共价配键恰好相反，这就是所谓反馈配键。这

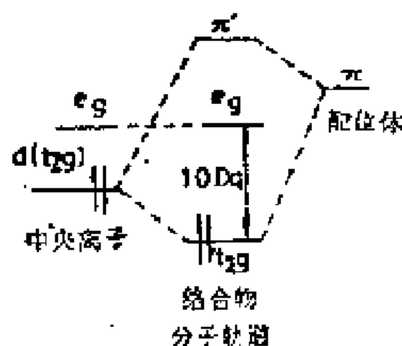


图16—4　低自旋型络合物的分子轨道

种反馈配键一般都是π键，常称之为反馈π键。

以不饱和烃为配位体的过渡金属络合物，在石油化工中占有重要的地位，尤其是以烯、炔为配位体的过渡金属络合物在乙烯氧化制乙醛，乙炔水合制乙醛，乙烯（或丙烯）的定向聚合等化学工业中已成为重要的研究对象。最早制得的这种络合物是所谓 Zeise 盐 $K[PtCl_3(C_2H_4)]\cdot H_2O$，它可以从 K_2PtCl_4 的稀盐酸溶液中通入乙烯而沉淀出来。经实验测定其结构指出，Pt^{++}具有以正方形排列的四个配位体，其中三个配位体是Cl，一个配位体是乙烯，它的碳—碳键与 $PtCl_3$ 平面垂直，两个碳原子和金属原子 Pt 保持等距离，如图16—5所示。由图16—5可见，Pt 与 C_2H_4的络合是以侧基形式进行的，中央金属 Pt^{++} 为 d^8 电子构型，故有一个空的 $5d_{x^2-y^2}$ 轨道与 6s 和 6p 轨道形成四个平面正方形的 dsp^2 杂化轨道，其中三个轨道与 Cl 形成σ键，还有一个轨道接受了乙烯π轨道上的电子对而形成σ配键。此外，Pt^{++}的已填充电子的 d_{zx} 轨道再与乙烯的π^*反键空轨道形成反馈π键，如图16—6 所示。实验测定指出，乙烯的碳—碳键长从1.335Å增长到1.370Å，键的振动频率也减小了约 100

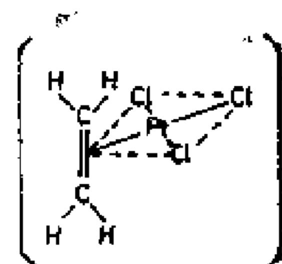


图16—5 Zeise 盐中 Pt^{++} 的四个配位体

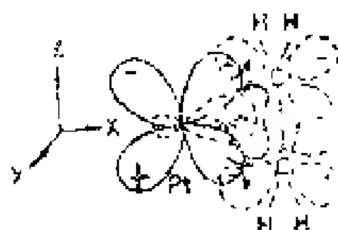


图16—6 Zeise盐中反馈π键的形成

厘米$^{-1}$，这说明了反馈π键的形成削弱了碳—碳的结合，也就是说，使乙烯的碳—碳键活化了，这就为乙烯的双键打开而起加成反应创造了条件。

乙烯的π键给电子的能力并不强，一般是不易形成典型的稳定络合物的。反馈π键的作用一方面加强了中央金属与乙烯间的结合能力，另一方面也促进了乙烯π键电子向中央金属的σ空轨道上转移，从而加强了σ键，这就使过渡金属的乙烯络合物稳定化。已知这类络合物的形成一般局限在d电子较多的金属，如d^{10}的Cu^+，Ag^+，Hg^{++}，Pt和d^8的Pt^{++}等。在d^{10}的过渡金属中，由于没有空的d轨道，一般是用上一层的s和p的杂化空轨道来接纳乙烯π键的电子对。乙炔和乙烯类似，不过乙炔的π键是二重简并的，它可能形成两组σ—π配键，因此乙炔常形成双核络合物，如$(C_2H_2)Co_2(CO)_6$，其中乙炔把两个Co连接起来，Co则形成四个配位体的核。目前，研究工业生产中的烯、炔烃的氧化、加成、聚合等反应过程的催化机理，都是以这种络合活化机理为模型，对这种络合催化过程的详细研究和分析，有助于掌握对反应进行程度的控制，并指导人们如何去选择合适的催化剂。

（2）配位体的π轨道能量比中央离子t_{2g}轨道的能量低，而且是充满电子的，如卤素离子的p轨道，这时组成分子轨道时就如图16—7所示。原来$d(t_{2g})$轨道的电子就转入络合物的反

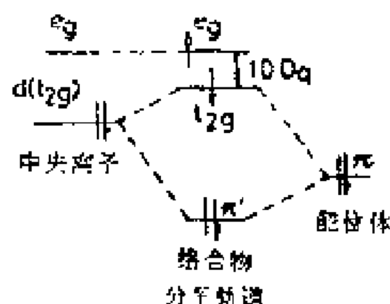


图16—7　高自旋型络合物的分子轨道

键分子轨道t_{2g}，能量升高了，因而$10D_q$值就减小了，即$10D_q$值小于电子成对能P值。在这种情况下，电子在权衡利害得失之后，宁肯花费较小的能量跃至e_g轨道住独身，而决不花费更大的能量去配偶，故此种络合物必为高自旋型。在中央离子和配位体的这种成键过程中，配位体是电子给与者，而中央离子则是电子接受者，这就是正常的共价配键。

以上两种情况可归纳为：如果形成中央离子给电子的π键时，则$10D_q$增大，络合物为低自旋型；反之，如果形成配位体给电子的π键，则$10D_q$减小，络合物为高自旋型。将这个因素与静电作用结合起来考虑，就可以比较满意地说明上述的光谱化学序列。

四、络合物分子轨道理论的发展

随着分子轨道理论计算方法的发展，已经有可能对络合物这类比较复杂的分子进行处理，它不仅保留着晶体场理论中经过考验的一些主要结论，而且能够对络合物整个电子结构给出比较完整和准确的描述。近年来吉林大学徐吉庆等人用唐敖庆、江元生所提出的分子轨道的图形理论成功地计算了钼的一些单核和多核分子氮络合物的电子结构，取得了可喜的成果，对生物模拟固氮的研究有一定的指导意义，受到国内外固氮研究工作者的注意。这进一步显示了分子轨道理论在研究络合物结构中的强大威力[71]。分子轨道理论不但可以解决晶体场理论和配位场理论所能解决的一切问题，而且还由于它从整体上更全面和更详细地考察中央离子和配位体之间的相互作用，自然会得到更圆满的结论。例如分析过

渡金属络合物的电子吸收光谱时，对于一些谱带的出现，只有用分子轨道理论才能加以解释。但是尽管如此，由于分子轨道理论在计算复杂体系的能量时，手续麻烦，定量结果也不是十分精确，因此在不是绝对必要时，为了方便起见，还常常采用模型比较简单的配位场理论来分析问题。实际上，配位场理论乃是分子轨道理论在络合物中的特殊应用而已。

第十七章

弱键及其对物理性质的影响

弱键包括 Van der waals 引力、氢键、分子络合物和包合物分子中的离域的或定域的电子对键等，因其键能远远小于化学键的键能，故一般称为弱键。尽管弱键的键能很小，但是它们对化合物的物理性质却有着巨大的影响。

一、Van der waals引力的本质[72]

在物质的聚集态中，分子与分子间存在着一种较弱的吸引力，这种吸引力是导致实际气体并不完全符合理想气体状态方程的原因之一。Van der waals 早在 1873 年就已注意到这种力的存在，并考虑这种力的影响和分子本身占有体积的事实，提出了著名的 Van der waals 状态方程。所以现在我们把分子间的作用力叫做 Van der waals 引力。该力是决定物质的沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、表面张力和粘度等物理化学性质的主要因素。

1. 静电力

1912 年 Keesom 提出 Van der waals 引力就是极性分子的偶极矩间的引力。他认为极性分子的永久偶极矩间有静

电相互作用力，作用力的性质和大小与它们的相对方向有关，相互作用的势能为：

$$V_K=\frac{-\mu_1\mu_2}{R^3}(2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1-\phi_2))$$

式中（$\theta_1\phi_1$）、（$\theta_2\phi_2$）是偶极矩 μ_1 和 μ_2 的方向角，R是它们间的距离，如图17—1所示。

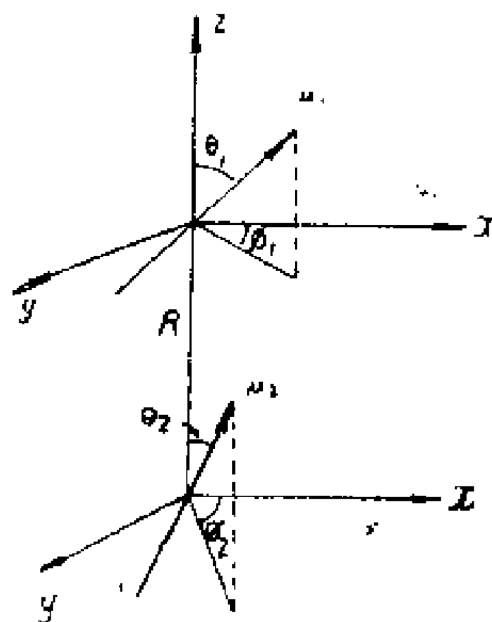


图17—1　偶极子间的相互作用

按照 μ_1 和 μ_2 的不同取向，作用力可以是吸引的或排斥的，所以，如果 μ_1、μ_2 在各种相对方向出现的可能性相同，则势能的平均值 $E_K=0$。事实上按照 Boltzmann 分布定律，温度越低，μ_1 与 μ_2 在低势能的相对方向出现的可能性越大，平均势能

$$E_K=V_K\exp\left[-\frac{V_K}{KT}\right]$$

当 $V_K \ll KT$ 时，$e\times P(-\frac{V_K}{KT})\approx 1-\frac{V_K}{KT}$。对各种方向角加和，得到

$$E_K=-\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{KTR^6}$$

对于同类分子，$\mu_1=\mu_2=\mu$，所以

$$E_K=-\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu^4}{KTR^6}$$

由上式可见静电作用能 E_K 与温度 T 成反比，但实验证明气体方程式中 Van der waals 校正项与温度不成严格的反比关系，所以 Van der waals 引力中一定还包含有与温度无关的相互作用力。

2. 诱导力

1920～1921年 Debye 认为除了极性分子间的作用力外，极性分子与非极性分子之间也有作用力，这是由于非极性分子被极化而产生诱导偶极矩之故。在强度为F的电场中，极化率为 α 的分子会产生诱导偶极矩

$$\mu_1=\alpha F$$

诱导偶极矩与电场F的相互作用能为

$$U=-\frac{1}{2}\alpha F^2$$

偶极矩为 μ_1 的分子（Ⅰ）在相距R，方向角为 θ_1 处产生的电场强度为

$$F=\frac{\mu_1}{R^3}\cdot\sqrt{1+3\cos^2\theta_1}$$

它与极化率为 α_2 的分子（Ⅱ）的相互作用能为

$$U_{I\to II}=-\frac{1}{2}\alpha_2 F^2=-\frac{\alpha_2\mu_1^2}{2R^6}(1+3\cos^2\theta_1)$$

U永远是负值（吸引力），且与温度无关。对θ_1取平均值，得

$$E_{I\to II}=\overline{U}_{I\to II}=-\alpha_2\mu_1^2/R^6$$

上式表示分子（I）的偶极矩μ_1与分子（II）的极化率α_2的平均相互作用能。同样，分子（II）的偶极矩μ_2与分子（I）的极化率α_1的平均相互作用能为

$$E_{II\to I}=\overline{U}_{II\to I}=-\alpha_1\mu_2^2/R^6$$

两者的总和为

$$E_D=-(\alpha_1\mu_2^2+\alpha_2\mu_1^2)/R^6$$

对于同类分子，$\mu_1=\mu_2=\mu$，$\alpha_1=\alpha_2=\alpha$，所以

$$E_D=-2\alpha\mu^2/R^6$$

3. 色散力

静电力和诱导力已如上述，但是这两种作用力还不能说明为什么非极性分子之间也有吸引力。例如惰性气体原子的电子云分布是球形对称的，偶极矩等于零，它们之间应该没有静电力和诱导力，但实验结果说明惰性气体原子间的Van der waals 引力依然存在。此外，对极性分子来说，用上述式子计算出来的 Van der waals 引力要比实验值小得多，所以除了前两种力以外，一定还有第三种作用力在起作用。

1930年 London 用量子力学的近似计算法证明分子间存在着第三种作用力，它的作用能近似地为

$$E_L=-\frac{3}{2}\left(\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\right)\left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6}\right)$$

上式中 I_1 和 I_2 是分子（Ⅰ）和分子（Ⅱ）的电离能，α_1 和 α_2 是它们的极化率，R是分子中心间的距离。上式只是 E_L 的近似表示式，它的精确表示式非常复杂，其中包含的数学项与光的色散公式相似，故称此力为色散力。对于同类分子而言，上式即简化为

$$E_L = -\frac{3}{4}\alpha^2 I/R^6$$

色散力产生的原因可简单解释如下：如果对原子或分子做瞬间摄影，会发现核与电子在各种不同相对位置的图象。分子具有瞬间的周期变化的偶极矩（对惰性气体原子来说，这种瞬变偶极矩的平均值等于零），伴随这种周期性变化的偶极矩有一同步的(同频率的)电场，它使邻近的分子极化，邻近分子的极化反过来又使瞬变偶极矩的变化幅度增加。色散力就是在这样的反复作用下产生的。

4. 三种作用能所占的比例

根据以上所述，分子间总的作用能E为

$$E = E_K + E_D + E_L$$
$$= -\frac{1}{R^6}\left[\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KT} + \alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2 + \frac{3}{2}\frac{\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{(I_1+I_2)}\right]$$

对同类分子来说：

$$E = -\frac{2}{R^6}\left(\frac{\mu^4}{3KT} + \alpha\mu^2 + \frac{3}{8}\alpha^2 I\right)$$

三种作用力在某些物质中所占的比例如表17—1所示。

表17—1 Van der waals 引力的分配

分子	偶极矩 (D)	极化率 (10^{-24} cm^3)	E_K 千卡/克分子	E_D 千卡/克分子	E_L 千卡/克分子	E 千卡/克分子
A	0	1.63	0.000	0.000	2.03	2.03
CO	0.12	1.99	0.0007	0.002	2.09	2.09
HI	0.38	5.40	0.006	0.027	6.18	6.21
HBr	0.78	3.58	0.164	0.120	5.24	5.52
HCl	1.03	2.63	0.79	0.24	4.02	5.05
NH_3	1.50	2.21	3.18	0.37	3.57	7.07
H_2O	1.84	1.48	8.69	0.46	2.15	11.30

总起来说，Van der waals引力具有下面所述的一些特性：（1）这是永远存在于分子或原子间的一种作用力；（2）它是吸引的，作用能的大小数量级是每克分子几千卡，约比化学键键能小一两个数量级；（3）与化学键不同，Van der waals引力一般是没有方向性和饱和性的；（4）Van der waals引力的作用范围约有几个Å；（5）从表14—1可见Van der waals引力中最主要的是色散力（H_2O 分子的主要作用力是静电力），而色散力的大小与极化率的平方成正比。

二、Van der waals引力对物理性质的影响[73]

1. 非极性化合物

当把不具有永久偶极的分子置于一外加电场中时，它将

受到电场的影响而被极化，但当外加电场被移走后，分子又恢复原状。原子起这种暂时变化的能力叫做极化度。极化度 α 表明了分子中正负电荷相对位移的难易程度，而极化度又和分子折射有关：

$$P=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4}{3}\pi N_0\alpha=R$$

式中P为分子诱导极化度，n 为折射率，M 为分子量，d 为物质密度，N_0 为 Avogadro 常数，R 为分子折射度。在有机化合物中，分子折射度R是一种加和性的，就是等于分子中结合成键的原子及键的折射度的总和，所以分子极化度P也是有加和性的。这样就可以用极化度来解释直链同系物的沸点和熔点随分子量的增大而升高的普遍现象。前已述及，原子或分子内核和电子不是静止的，而是运动着的。它们能周期性瞬变双方的相对位置，这就造成非极性分子也有周期性瞬变的偶极矩，伴此会产生一同频电场，诱导邻近分子极化。邻近分子极化反过来会促使瞬变偶极矩的变化幅度增大，增大了的分子偶极矩会更强烈地诱导邻近分子，相互反复作用便导致分子极化。于是便产生非极性分子间的引力，这就是所谓色散力。色散力随分子中原子数目的增多或分子表面积的增大而增大，随距离增长而迅速减弱。由此可见，含侧链的烷烃异构体（特别是对称的），由于侧链的阻碍或表面积较小，使分子间不象直链异构体分子间那样紧密靠拢，造成色散力不如直链者那么大，因此，含侧链的异构体的沸点比直链异构体低。

晶体的烷烃，分子的碳链呈锯齿状排列，在含偶数碳原子的分子间，譬如癸烷，每个分子的两边都以五个点与邻近

的另两个分子相接触，但在含奇数碳原子的分子间，譬如壬烷，却只以一边五个点和另一边四个点与另两个分子相接触（见图17—2），于是就减弱了色散力。因此，直链烷烃同系物的熔点就有这样的规律：含奇数或偶数碳原子者都随分子量的增加而上升，但含偶数碳原子者的熔点总比相邻的含奇数碳原子者高，如图17—3所示。这种由于接触点减少而减弱色散力所发生的影响，会随着接触点数目的极大增多而减弱，因此，奇碳和偶碳同系物的这两条曲线的间距，会随着分子量的增大而逐渐趋向缩小。

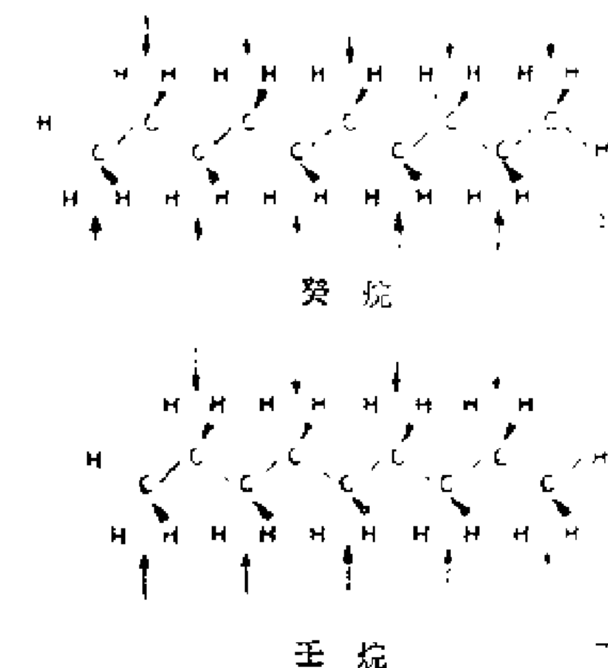


图17—2 癸烷和壬烷与邻近分子的接触点

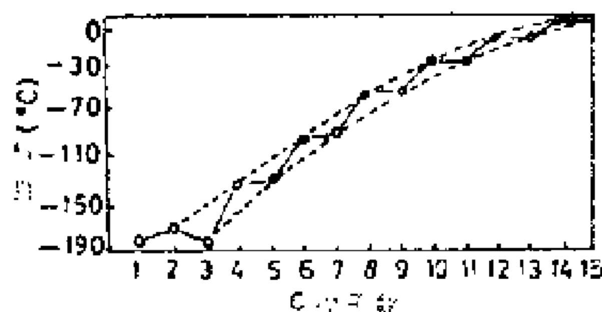


图17—3 直链烷烃同系物的熔点的锯齿状曲线

有机化合物分子的碳链呈锯齿状排列，仅在固体时高度严密的结晶里才能出现。而在液态时，由于分子间距加大，

分子可以整个地或局部地运动，于是分子便可曲卷起来，其结果使原来严整的排列变成更为不规则的排列。但在曲卷起来的分子的周围，仍可以和其它分子的某些部分相互作用，所以分子间引力仍然是很大的。碳链的曲卷和分子的不规则排列对分子间引力的影响是很值得注意的。如果一种烷烃分子的碳链不能曲卷起来，那么诸分子必然整齐而严密地排列起来，于是分子间的色散力就比较大，因而该化合物的熔点必然比较高。然而当它一旦在较高的熔点熔化后，液态时分子的不规则排列却会显著降低分子间的色散力，因而该化合物的沸点必然比较低。也就是说，这个化合物将会有一个比它的异构体较高的熔点和一个较短的液态温度范围。弄清楚这个道理以后，便不难解释对称性最大的异构体为什么都具有高熔点和易升华的现象。

低级腈类在水和非极性溶剂醚中有相似大小的溶解度以及硝基苯溶于苯并能和苯形成分子化合物，在一定程度上都和诱导力有关。

非极性化合物的比重是随分子量的加大而增加的，这是由于分子量的加大会加大色散力，因而就会相应地缩小分子间距之故。

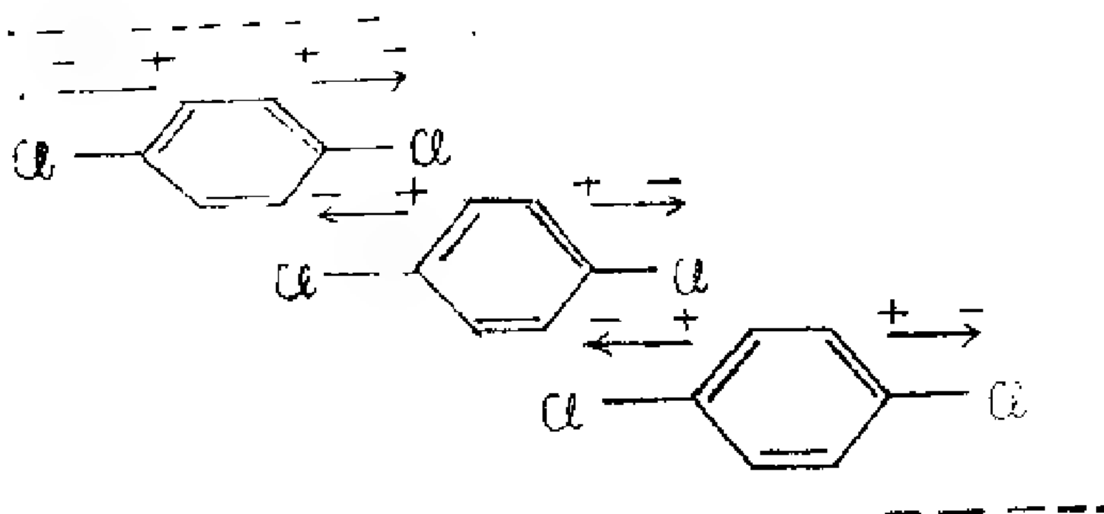
非极性物质的溶解度取决于分子间引力，具体地讲，取决于下列分子间引力：即溶剂和溶质分子间引力；溶剂和溶剂分子间引力；溶质和溶质分子间引力。就拿烷烃和水来说，虽然水分子能诱导烷烃分子，从而使烷烃和水分子间产生诱导力，但这种力非常弱，抵不上水分子之间的静电力，因此烷烃难溶于水。

2. 极性化合物

（1）不对称偶极分子。分子通过偶极，可以使分子规整地排列在一起，结果加强了分子间引力，使熔点、沸点均升高。

直链饱和脂肪一元酸分子的碳链也呈锯齿状，排列情况和直链烷烃相似，所以也有相似的熔点规律。不过，这里由于羧基所引起的静电力大于色散力，因此，羧酸的熔点大于烷烃。

（2）对称偶极分子。由于分子对称，造成偶极矩等于零，但这种分子仍能通过分子间极性键部分产生偶极—偶极相互作用。由于这种相互作用只在极性键处产生，于是分子就靠各自极性键的偶极有规律地排列起来，因而也严重地影响着物理性质。譬如邻位和对位二氯苯，邻位体偶极矩为2.3D，而对位体为0，两者沸点相近，而对位体的熔点反而更高。这是由于对位体可以通过极性键排成下列形式：



在液相时，这种排列只意味着强的分子间引力的存在，它和

邻位异构体一样，都是不易气化的，沸点都很高。但在结晶的固体中，这种排列使分子排列得更为规整，造成更大的格子力，所以对位体有更高的熔点。

根据以上两种情况，不难找到苯的二元取代物异构体间的熔点规律：苯二取代物中，二个取代基一为间位定位基一为邻、对位定位基时，异构体的熔点规律是邻位体＜间位体＜对位体；如果二个取代基都是邻、对位定位基或都是间位定位基时，其熔点规律是间位体＜邻位体＜对位体。

三、氢键的本质

根据许多实验的结果，人们发现在有些化合物中，氢原子似乎可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子（如O、F、N等）相结合，这种结合叫做氢键。例如，根据蒸气密度的测定，甲酸蒸气在3℃时有93％是以二聚体$(HCOOH)_2$的形式存在的，其结构由电子衍射法测得如图17—4所示。

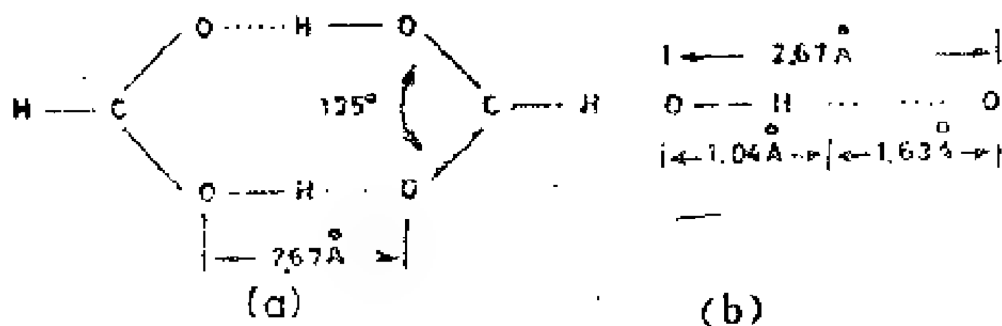


图17—4　甲酸二聚体的结构

氢键这一名词有两种不同的意义，第一种指x—H……y的整个结构，例如说氢键的键长是指x……y间的距离；第二种专指H……y的结合，如说氢键的键能是指H……y结

合被破坏时所需要的能量。

现在要问：氢键的本质是什么呢？一般认为在氢键 x—H……y 中，x—H 基本上是共价键，而 H……y 则是一种强力的有方向性的 Van der waals 引力。把氢键归入Van der waals 引力，是因为它在本质上是 x—H 键偶极的很大的偶极矩与带有占据杂化轨道的未共用电子对的原子 y 的偶极矩之间的静电吸引作用。可是，也有很多体系，其静电能是吸引的而并不形成氢键，例如两个氦原子的体系就是如此。这是因为在相互作用的闭壳层的情况下，通常碰到的是交换能（即在同一个轨道中自旋方向相同的两个电子之间的排斥能）为排斥性的，并且胜过了相吸的静电能。因此，对于形成氢键所能给予的最佳解释就是它们的交换能很小。交换能很小首先是由于氢原子是唯一的没有内层电子的原子，其次是在 x—H 那样的极性键中， 氢原子该周围的电子云密度很小，于是氢原子实际上成为近乎裸体的质子，故在它身上是不会存在大的交换力的。正是由于没有强交换斥力才能使共有质子的那两个原子（x 和 y）靠近在一起，从而产生了较大的静电吸引能而构成氢键。这种吸引作用的能量一般在每克键10千卡以下，比化学键的键能要小很多，故它也属于弱键范畴。

那么原子 y 为什么会具有偶极矩呢？这是因为一个 sp^3 或 sp^2 杂化轨道是很不对称的，轨道密度中心并不与核重合。因此，占据这样轨道的电子，对分子偶极矩有很大的贡献，如图17—5所示。

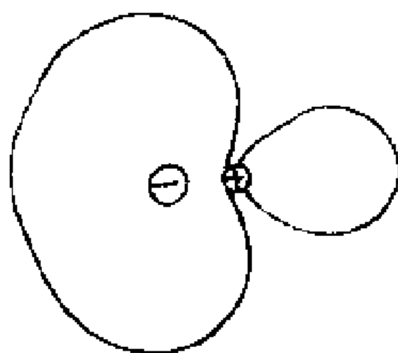


图17—5　一个电子占据杂化轨道所产生的偶极矩

精确的分子轨道计算确实说明，象NH_3或H_2O这类分子的偶极矩，大部分是由未共用电子对所贡献的，而σ键极性的贡献相对地却比较小。未共用电子对的极性具有明显的化学重要性，特别是它决定着这种分子作为电子给与体以形成氢键时的行为。即这类偶极在借偶极—偶极吸引而形成氢键时特别有用，因未共用电子对趋近 x—H 极性键时，其阻碍比某个极性键趋近 x—H 极性键时要小，并且偶极—偶极吸引随距离的缩短而急剧增大。因此，氢和某个电负性很强的原子 x 之间的极性键（即 x—H）是偶极被未共用电子对吸引的典型，它按 $\overset{\delta-}{x}$—$\overset{\delta+}{H}$ 的方式被极化。由于这种相互作用，自然就构成了产生氢键的条件。我们的论证表明，中性分子之间的氢键，只有当“电子给与体”有未共用电子对占据杂化轨道，并且“电子接受体”有一个很强的电负性基团连接在氢原子上时，所形成的氢键才是强的。故一般形成氢键，仅由第二周期元素作为电子的给与体，因为在重原子中，未共用电子对占据 s 轨道或 p 轨道，而这些轨道的重心是与原子核相重合的。这样的未共用电子对是不会使原子 y 产生偶极矩的，因此就不会与 x—H 极性键形成强的氢键。

根据上面的理论，氢键的强弱应与 x 及 y 的电负性的大小有关，电负性愈大则氢键愈强，又与 y 在元素周期表中属于哪个周期有关，只有 y 属于第二周期才能形成较强的氢键。这些推论是和实验结果一致的。例如F的电负性最大且又是第二周期的元素，所以F—H……F是最强的氢键，O—H……O次之，O—H……N又次之，N—H……N更次之，而C—H一般不能形成氢键。Cl 的电负性虽颇大，但因它是第三周期的元素，未共用电子对占据的是 s 轨道和 p

轨道，不产生电子对偶极，所以氢键O—H……Cl很弱。同理氢键O—H……S更弱，而Br、Se、I等基本上不能与O—H形成氢键。这里我们要注意原子x的电负性，在很大程度上与它的邻近原子有关。例如C的电负性很小，C—H一般不能构成氢键，但在N≡C—H中，与N相连的C却有相当大的电负性，所以HCN有缔合作用。

值得注意的是，氢键有两个与一般的Van der waals引力不同而富有化学键色彩的特点，这就是它的饱和性和方向性。氢键的饱和性表现在x—H只能和一个y原子相结合，这是因为氢原子的正电荷少，而x和y的负电荷多，如果另有一个y原子来接近它们，则它受x和y的推斥力要比受到H的吸引力来得大，所以x—H不能和两个y原子相结合。另一方面，y一般含有占据杂化轨道的未共用电子对，在可能范围内氢键的方向要和该杂化轨道的对称轴相一致，这样可使y原子中负电荷分布得最多的部分最接近于H原子。又因为偶极矩x—H与y的相互作用只有当x—H……y在同一直线上的时候最为强烈，所以在可能范围内，要尽量使x—H……y在同一直线上，这就是氢键具有方向性的原因。表17—2列出一些常见氢键的键长和键能。

还有一种很特殊的"氢键"，即KHF_2或$NaHF_2$等晶体中的$(F\cdots\cdots H\cdots\cdots F)^-$键。实验证明这一"氢键"中的H位于两个F的中点，而在一般氢键中H原子总是与一个原子比较接近，与另一个原子相距较远，因此这种特殊的"氢键"又称为"对称氢键"。对称氢键的键能特别大（相对于HF加F^-而言约为50千卡/克分子），键长特别短（F—F距离只有2.26Å），特征振动频率也完全不同。因此，它根本不

表17—2 常见氢键的键长和键能

氢键	键长（Å）	键能（千卡/克键）	化合物
F—H……F	2.7	—	固体 HF
〃	2.55	6.7	$(HF)_n$，$n\leq5$（蒸汽）
O—H……O	2.76	4.5	冰
〃	—	6.2	CH_3OH，C_2H_5OH
〃	2.70	—	$C(CH_2OH)_4$
〃	2.70	—	邻位—$C_6H_4(OH)_2$
〃	2.67	7.0	$(HCOOH)_2$
〃	—	8.2	$(CH_3COOH)_2$
〃	2.55	—	$NaHCO_3$
〃	2.71	—	H_3BO_3
O—H……Cl	—	3.9	邻位-$C_6H_4(OH)Cl$（气）
N—H……F	2.76	—	NH_4HF_2
〃	2.68	5	NH_4F
N—H……O	2.86（平均值）	—	CH_3CONH_2
N—H……N	3.38	1.3	NH_3
〃	3.19	—	NH_2NH_2
〃	2.96	—	NH_4N_3
N—H……Cl	3.10	—	$NH_2NH_2\cdot2HCl$
C—H……N	—	3.28	$(HCN)_2$
〃	—	4.36	$(HCN)_3$

是氢键，而是一种特殊的三原子多电子共价键。从分子轨道的观点看，$(FHF)^-$ 与 F_2 倒是稍有些相似，即能够由 1s、

2s、2p 原子轨道组合成的所有分子轨道，除能量最高的反键轨道以外都已被充满。总之，当我们说氢键是有方向性的 Van der waals 引力时，对称氢键是不包括在内的。

四、氢键对物理性质的影响

1. 对沸点和熔点的影响

分子间氢键的形成使沸点和熔点升高。因为要使液体气化，必须破坏大部分分子间的氢键，需要较多的能量，要使晶体熔化，也要破坏一部分分子间的氢键，所以沸点和熔点都比没有氢键的同类化合物为高。

例如周期表第 VIA 族的氢化物中，H_2Te、H_2Se、H_2S 的沸点和熔点都顺次降低，这是可以理解的，因为沸点和熔点主要决定于分子间的 Van der waals 引力。而在这些化合物中主要的 Van der waals 引力是色散力，色散力的大小在类似的化合物中随原子序的增加而增加。这里 S 的原子序最小，所以 H_2S 分子间的色散力最小，它的沸点和熔点最低。根据这个道理，从图17—6 中用外推法估计 H_2O 的沸点和熔点应该在 -80℃和 -100℃左右，但是实际测得的沸点（100℃）和熔点（0℃）要高得多，这就是因为氢键存在的缘故。

NH_3 和 HF 的沸点和熔点也比图中由外推法估计的数值为高，但是估计值和实验值的差异没有象 H_2O 那么大。对 NH_3 来说，差异较小的原因是氢键 N—H……N 要比氢键 O—H……O 弱得多，对 HF 来说，虽然 F—H……F 键要比 O—H……O 键强，但是每个 H_2O 分子有两个氢键而每

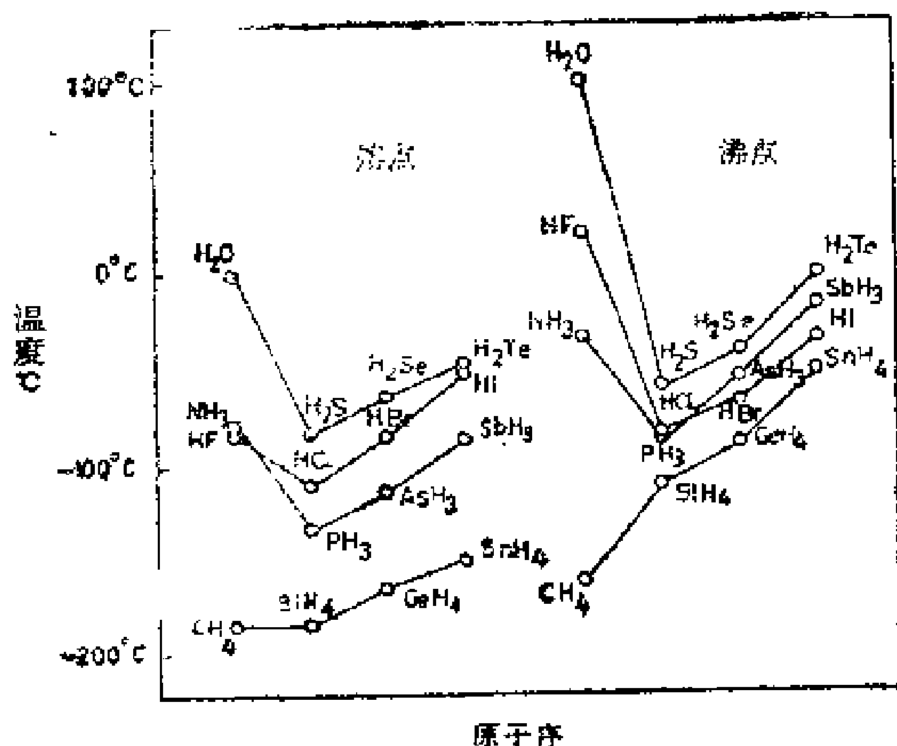


图17—6 一些氢化物的熔点和沸点

个 HF 只有一个氢键，所以差异不及 H_2O 大。甲烷分子间并无氢键，所以它的沸点和熔点都很低。凡是与熔点和沸点有关的性质，例如熔化热、气化热、蒸汽压等的变化情形，都与上面所讨论的情形相似。

在醇类的结晶中，ROH 由氢键结合而成链状结构，要使这种晶体变为液体不须破坏很多的氢键，但变为气体时，氢键必须全部破坏，所以醇类的熔化热和熔点接近正常，而沸点及气化热则特别高。表17—3 列出了 C_2H_5OH 和 CH_3OCH_3 性质的比较，前者含有氢键，后者不含氢键。

分子内氢键的生成使沸点和熔点降低，例如邻—硝基苯酚的熔点为45℃，而间位体和对位体分别为96℃ 和 114℃，这是由于固态的间位和对位硝基苯酚中存在分子间氢键，熔

表17—3 C_2H_5OH 与 CH_3OCH_3 性质的比较

	C_2H_5OH	CH_3OCH_3	差 额
熔点（℃）	−112	−138	26
克分子熔化热（卡）	1150	950	200
沸点（℃）	78	−24	102
克分子气化热（卡）	10190	4450	5740

化时必须破坏它们的一部分氢键，所以熔点较高。但邻位硝基苯酚中已经构成分子内氢键，不能再构成分子间氢键了，所以熔点较低。某些二基取代苯的熔点如表17—4 所示。

表17—4 某些二基取代苯的熔点（0℃）

	硝基苯酚	水杨酸	氯苯酚
邻 位	45	159	7(α), 0(β), 4.1(γ)
间 位	96	201.3	32.8
对 位	114	213	43

其它与熔点和沸点有关的性质如蒸气压、汽化热、熔化热等也有类似情形，例如 OH 在邻位的硝基苯酚中由于形成分子内氢键而使分子螯合，不能再形成分子间氢键，所以邻位硝基苯酚的蒸汽压比间位和对位异构体高很多，可用水蒸汽蒸馏法与后两者分离。

2. 对溶解度、溶液密度和粘度的影响

在极性溶剂中，如果溶质分子与溶剂分子之间可以生成

氢键，则溶质的溶解度增大。如果溶质分子生成内氢键，则在极性溶剂中的溶解度减小，而在非极性溶剂中的溶解度增大。例如邻位和对位硝基苯酚在20℃的水中的溶解度之比为0.39，而在苯中则为1.93。

在溶液中生成分子间氢键，可使溶液的密度和粘度增加，而生成分子内氢键则不会增加溶液的密度和粘度。

3. 对介电常数的影响

介电常数大的液体，如水（$\varepsilon=80$）、HCN（$\varepsilon=95$）、甲醇（$\varepsilon=33$）等，都是由氢键结合的链状多聚分子所组成的。

4. 对红外光谱中特征振动频率的影响

O—H键的特征振动频率 ν 在3500～3700 cm^{-1} 之间，形成O—H……y 氢键后，H被 y 拉过去一些，O—H键的长度略有增加（约 5 %），强度略有减弱，特征振动频率将减少到3100～3500cm^{-1}，这一减少的数值 $\Delta\nu$ 可以作为氢键强弱的量度。N—H键的特征振动频率 $\nu=3420$～$3550cm^{-1}$，形成氢键N—H……y后，特征振动频率 $\nu=3100$～$3500cm^{-1}$，减少的差值 $\Delta\nu$ 同样可以作为氢键强弱的量度。红外光谱现在是判别氢键存在与否和研究氢键强弱的主要方法。

氢键除了能显著影响化合物的物理性质外还常能影响化合物的化学性质。例如苯甲酸的电离常数为K，则在邻位、间位、对位上代有羟基时，电离常数依次为15.9K、1.26K和0.44K。如左右两边邻位上各取代一个羟基，则电离常数为8.00K，这是由于邻位上的羟基可与苯甲酸根生成氢键之故。再如，酯在中性溶液中也能水解，这是因为酯与水首先

以氢键缔合起来，然后再分解为酸和醇。由此可见，氢键不仅能显著影响有机酸的酸性，而且还能显著影响有机化合物的反应性能。

五、包　合　物

包合物是一种以大分子包容小分子，借分子间的弱键结合起来的分子化合物。这里的大分子常常是借氢键结合起来的多聚分子。包合物的能否形成主要决定于包容和被包容分子间的几何因素是否合适。

包合物可用于分离支链和直链有机化合物（尿素包合物），某些特殊药物的制剂，分析检定某些物质的存在，此外在染色过程的催化作用和酶反应的专一性等方面也有应用。包合物可分为管道形包合物和笼形包合物两大类，现分述如下：

1. 管道形包合物

管道形包合物是由一种分子构成管状，另一种分子填充其中而形成的。管状包合物在溶液中很稳定。形成包合物后，被包容分子的吸收光谱有显著改变。下面介绍几种重要的管道形包合物。

（1）尿素和硫脲的包合物　1940年发现尿素可以与多于6个碳原子的脂肪族直链烷烃分子及其衍生物形成晶体加合物。有直链烷烃存在时，尿素可以形成一直径约5 Å，内壁为六方晶格的管道，把烷烃包容在里面。

尿素分子本来属四方晶系，晶格较松，分子间的 Van

der waals 作用能小，与大小合适的分子形成包合物后，结构紧密，在能量上反而有利。又为了使—NH_2与相邻尿素上的氧原子形成氢键，包合物要成六方结构。尿素与烷烃间的 Van der waals 键能约为每个 CH_2 基2.8千卡/克分子。

硫脲与尿素情形相似，管道半径 7 Å，能包容含有支链的和环状的烷烃分子，直链分子由于不能填满管道结构反而不稳定。

（2）碘—淀粉的蓝色包合物　早在 150 年前人们就已发现碘与直链淀粉作用可以生成蓝色的加合物。经过许多科学家的研究，现已证明这是一种管道形包合物，它的结构如下：直链淀粉以 α—1.4 甙键连接的葡萄糖链结成一螺旋状结构，大约每个螺圈有六个葡萄糖单位，螺距为 8 Å，外径约13～13.7Å，碘以“碘链”的形式塞在直链淀粉的螺旋管道中，如图17—7 所示。



图17—7　直链淀粉—碘包合物

这一包合物具有与一般包合物不同的两个特点：(a) 碘在包合物中不复以碘分子 I_2 的形式存在，而是以原子间距离为3.1Å的链状形式存在。这距离比碘分子键长2.67Å 为大，比 Van der waals 距离为4.3Å小。(b) 包合物具有与碘和淀粉显著不同的吸收光谱。徐光宪教授和谢有畅通过紫外及可见吸收光谱的研究和量子力学的理论分析，认为碘链中碘原子不是以 σ 键而是以多电子大 π 键结合起来的。他们用

圆柱体自由电子模型的量子力学计算法满意地解释了吸收光谱的三个吸收峰。实际上，淀粉与碘所形成的蓝色物既是管道形包合物，又是弱的电荷转移络合物。

（3）环糊精　环糊精是由六、七或八个葡萄糖分子以∝－1，4 甙键连接成的环状低级多糖，是链状淀粉降解的产物，由于环的大小不同可以包容不同的化合物，见表17—5。

表17—5　三种环糊精的包合物

环 糊 精	环中葡萄糖分子数	环孔直径（Å）	能包容的化合物
α	6	6	Cl_2、Br_2、I_2、烃、氯化烃、小取代基的苯衍生物
β	7	8	Br_2、I_2、差不多所有的有机分子
γ	8	10～11	I_2、大的有机分子

2．笼形包合物

笼形包合物是由一种分子构成笼形晶格，另一种分子填充其中而成。与管道形包合物不同，笼形包合物在溶液中很不稳定，实际上在溶解后立即分解。下面介绍两种重要的笼形包合物。

（1）对苯二酚笼形包合物　三个分子的对苯二酚可借O—H……O氢键形成环状结构，如图17—8所示。两个环状结构，一正一反，可以构成一个笼子，使

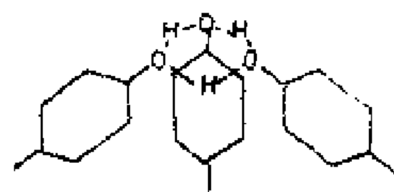


图17—8　由三分子对苯二酚形成的环状结构

CH_3OH、CH_3CN、$HCOOH$、$CH_2=CH_2$、SO_2、CO_2、O_2、

HCl、HBr、H_2S、A、Kr、Xe 等大小合适的分子或原子填充其中，形成包合物。

(2) 气体水合物 早在1810年就已经发现氯气和水能生成稳定的水合物晶体 $Cl_2 \cdot 6H_2O$。这种气体水合物的结构与冰的立方体的结构很相似。如果不算气体分子，密度为0.88，比正常冰的密度0.92为小。冰是以氢键结合的晶体，其间本有空隙，所以冰的密度比水小，可以浮于水上。这种空隙再扩大一些就能包容某些大小合适的气体分子，形成包合物。

六、疏水性键

水是一种其分子由分子间氢键连接起来的溶剂。在有离子存在时，水就使它们溶剂化，如图17—9所示。

然而，碳氢化合物微溶于水而不被它溶剂化。因此，水分子由于非极性区域的存在而更有秩序地排列，并较被其它水分子完全包围时处于较高能级。这样，在内部介质中，两个非极性链的相互作用〔例如，一个（A）属于某一机体的生物大分子，另一个（B）属于一个和它成键以产生药理作用的药物分子〕通过原来存在于两链间区域的水的退出而减小接触面。结果从与非极性面接触被置换出来的水分子成为无秩序的，如图17—10所示。

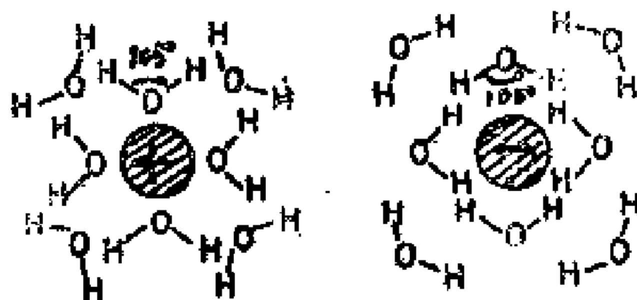


图17—9 被水溶剂化的正离子和负离子

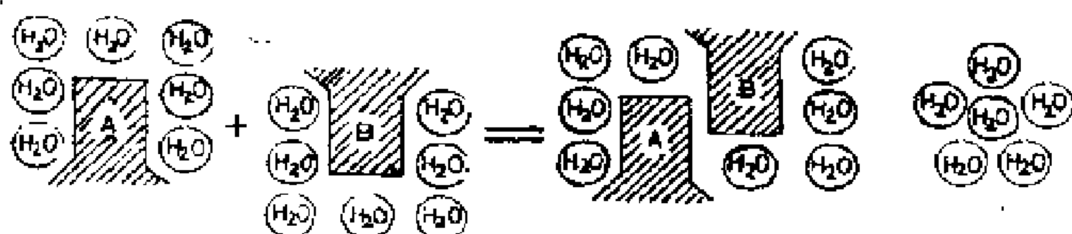




图17—10　疏水性相互作用示意图

水的排列上的紊乱引起体系内熵的增加，并由此而减少自由能，使两个非极性区域间的接触稳定化，这种缔合作用称为疏水性键或疏水性相互作用。它是已知为疏溶剂性力的普遍现象中的一种特例。疏溶剂性力中以疏水性力为最大，因为在一般惰性溶剂中，水的表面张力最大。

在极有利于复合物形成的疏水性相互作用过程中，每一$H_2C\cdots CH_2$相互作用释放0.7千卡/克分子的自由能。生物大分子（例如酶）在其表面有非极性链。很多药物分子在其结构中也有非极性区域。上述两例中这些链可以是芳基或烷基。因此可以预期，疏水性力介入生物大分子——药物复合物的形成，而且可以达到可观的程度。疏水性力也发生于极性基团中，例如在嘌呤和嘧啶碱中。事实上对于某些酶已由实验所证明。疏水性相互作用的细节可见于其它论著。

弱键在具有特殊功能的生物大分子——蛋白质的高级结构中，在酶与底物的相互作用中，在各种神经介质与受体的相互作用中，在各类药物与受体的相互作用中，乃至在人们的日常生活中都起着极为重要的作用。因为这些内容已超出本书范围，故在此不做介绍．对此内容感兴趣的读者，可参阅量子生物学和量子药物化学方面的著作和文章〔74～79〕。

主要参考文献

〔1〕周世勋编，《量子力学》，上海科学技术出版社，(1961)。

〔2〕B.Hoffmann, "The Strange Story of The Quantum", Dover Publications, Inc., (1959).

〔3〕吉林大学等校编，《物理化学基本原理》下册，人民教育出版社，(1976)。

〔4〕Ira, Levine, "Quantum Chemistry", 2ed. Allyn and Bacon, Inc. (1975).

〔5〕H.Eyring, J.Walter, G.Kimball, "Quantum Chemistry", John Wiky (1944).

〔6〕金松寿编著，《量子化学应用简程》，中国科学图书仪器公司出版(1955)。

〔7〕M.J.S.Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mcgraw—Hill, (1969).

〔8〕冷恒进，化学通报，1966(2)。

〔9〕李笃、李丙瑞，化学通报，1980(1)。

〔10〕李丙瑞，化学通报，1984(3)。

〔11〕Ira N.Levine, "Quantum Chemistry", Second Edition, Allyn and Bacon, Inc., 21(1974).

〔12〕谢庆郊，化学通报，1982(4)。

〔13〕刘若庄，化学通报，1977(5)。

〔14〕严成华，化学教育，1980（2）。
〔15〕谢有畅，化学通报，1979（2）。
〔16〕蒋明谦，化学通报，1955（1）。
〔17〕唐敖庆、卢锡锟，中国化学会志，17，251（1950）。
〔18〕胡盛志，化学通报，1979（2）。
〔19〕Weston T.Borden, "Modern Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" Prentice—Hall, Inc.（1975）.
〔20〕唐敖庆，中国科学，1975（2）。
〔21〕E. Heilbronner, H. Bock, "The HMO—Model and its Application（3）Tables of Hückel Molecular Orbitals"，（1976）.
〔22〕福井謙一著，"化学反応と電子の軌道"，丸善株式会社，（1976）.
〔23〕沈阳药学院主编，《有机化学》，人民卫生出版社，（1978）。
〔24〕William L.Jorgensen, Lionel Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbitals"，Academic Press, New York and London（1973）.
〔25〕武汉大学数学系数学专业编，《线性代数》，人民教育出版社，（1977）。
〔26〕刘育亭，《共轭体系的简单分子轨道理论》，新疆人民出版社，（1980）。
〔27〕J.N.Murrell, S.F.A.Kettle, J.M.Tedder, "Valence Theory"，（Second Edition）John wiley,（1970）.

〔28〕袁云程，化学通报，1979（3）。
〔29〕曾昭氘、杨琍苹，化学通报，1984（4）。
〔30〕张建成、刘新厚、刘若庄、冯文林，化学通报，1980（5）。
〔31〕张永禄，化学通报，1963（6）。
〔32〕金寅生，化学通报，1964（4）。
〔33〕傅相锴，化学通报，1983（11）。
〔34〕傅相锴，化学通报，1984（12）。
〔35〕蒋先明，化学通报，1981（7）。
〔36〕B.A.Hess, Jr., and L.J.Schaad, J.Amer.Chem. Soc., 93, 305（1971）.
〔37〕L.J.Schaad and B.A.Hess, Jr., J.Chem. Edu., 51, 640（1974）.
〔38〕陈克潜，化学通报，1964（5）。
〔39〕赵华明，化学通报，1965（3）。
〔40〕R.B.Woodward, R.Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie Gmbh Academic Press Inc.（1970）.
〔41〕王积涛编，《高等有机化学》，人民教育出版社，（1980）。
〔42〕李笃，化学通报，1977（1）。
〔43〕赖城明，汤定华，化学通报，1980（2）。
〔44〕赵学庄，科学通报，24（1979），2:76；19:882。
〔45〕姚崇福，化学通报，1980（2）。
〔46〕Morrison and Boyd, "Organic Chemistry" 3RD Edition, Allyn and Bacon, Inc.（1978）.

〔47〕刘中立、李笃、王玉琨，化学通报，1983（10）。
〔48〕黄耀曾，有 机 化 学（上海有机化学研究所出版），1977（3—4）。
〔49〕吉林大学理论化学研究所，《现代科学 技 术 简 介》366页，科学出版社，（1978）。
〔50〕R. S. Mulliken and W. B. Person, "Molecular Complexes; A Lecture and Reprint Volume", John Wiley, New York, （1969）。
〔51〕R.L.Flurry, J.Phys. Chem., 69, 1927(1965)。
〔52〕严继民，化学通报，1983（11）。
〔53〕王玉珠，东北药学（合成药专辑），1982（试刊）。
〔54〕王玉珠等，药学学报18（1）；25～32, (1983)。
〔55〕Mulliken RS; Molecular Compounds and their Spectra. Ⅱ, J.Am. Chem.Soc., 74:811, (1952).
〔56〕福井谦一著：图解量子化学，35～36，化学工业出版社，（1981）。
〔57〕王玉珠等，沈阳药学院学报，总17期（1983）。
〔58〕D. R. Armstrong and P. G. Perking, J. Chem. Soc., （A）, 1044（1969）.
〔59〕陈爱道、胡日恒，化学学报，40,23（1981）。
〔60〕E. H.Wichmann, "Quantum Physics, Berkeley Physics Course, Vol. 4" Mcgraw Hill, (1971).
〔61〕A. C. Компанеец, "Теоретическая Физэка", Гостехиздат, （1957）.
〔62〕高振衡编译，《有机光化学》，人民教育出版社，（1979）。

〔63〕Walter S. Trahanovsky, "Functional Groups in Organic Compounds", Prentice—Hall, Inc. (1971).
〔64〕蒋明谦，化学通报，1977(4)。
〔65〕Thomas, J. F., and Branch, G., J. Am. Chem. Soc., 75, 4793 (1953).
〔66〕蒋明谦著，《有机化合物的同系线性规律》，科学出版社，(1980)。
〔67〕蒋明谦、戴萃辰，化学学报，28, 275 (1962)；中国科学，1963(12)。
〔68〕蒋明谦、戴萃辰，《诱导效应指数》，科学出版社，(1963)。
〔69〕蒋明谦，中国科学，1977(6)。
〔70〕蒋明谦，中国科学，1978(1)。
〔71〕徐吉庆等，吉林大学自然科学学报，№3 (1979), 51；№1 (1980), 83。
〔72〕徐光宪等编著，《物质结构简明教程》，高等教育出版社，(1965)。
〔73〕计显焜，化学通报，1964(4)。
〔74〕永田親義著，"量子生物学入门"，東京大学出版会，(1975).
〔75〕A. Korolkovas, "Essentials of Molecular Pharmacology", Wiley, (1970).
〔76〕W. G. 理查兹著，《量子药理学》，科学出版社，(1981)。
〔77〕L. B. Kier, "Molecular Orbital Theory in Drug

Research", ACADEMIC PRESS, New York San Francisco London, (1971).

〔78〕林克椿，生物化学与生物物理进展，1978 (2)．

〔79〕刘若庄，北京师范大学学报（自然科学版），1978 (3)．

〔80〕金松寿著，《量子化学基础及其应用》，上海科学技术出版社，(1980)．

附 录 一

一些元素的原子轨道半径（Å）表[80]

元素	K	L		M			N	
	1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P
H	0.53							
He	0.30							
Li	0.20	1.50						
Be	0.143	1.19						
B	0.112	0.88	0.85					
C	0.090	0.67	0.66					
N	0.080	0.56	0.53					
O	0.067	0.48	0.45					
F	0.061	0.41	0.38					
Ne	0.055	0.37	0.32					
Na	0.050	0.32	0.28	1.55				
Mg	0.046	0.30	0.25	1.32				
Al	0.042	0.27	0.23	1.16	1.21			
Si	0.040	0.24	0.21	0.98	1.06			
P	0.037	0.23	0.19	0.88	0.92			
S	0.035	0.21	0.18	0.78	0.82			
Cl	0.032	0.20	0.16	0.72	0.75			
Ar	0.031	0.19	0.155	0.66	0.67			
K	0.029	0.18	0.145	0.60	0.63		2.20	
Ca	0.028	0.16	0.133	0.55	0.58		2.03	
Sc	0.026	0.16	0.127	0.52	0.54	0.61	1.80	
Ti	0.025	0.15	0.122	0.48	0.50	0.55	1.66	
V	0.024	0.143	0.117	0.46	0.47	0.49	1.52	
Cr	0.023	0.138	0.112	0.43	0.44	0.45	1.41	

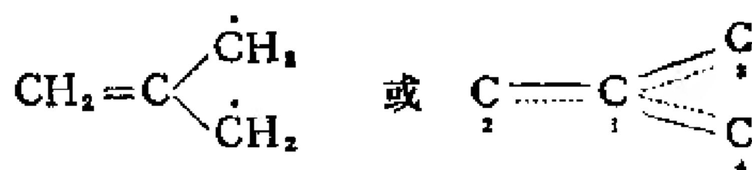
元素	K	L		M			N	
	1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P
Mn	0.022	0.133	0.106	0.40	0.41	0.42	1.31	
Fe	0.021	0.127	0.101	0.39	0.39	0.39	1.22	
Co	0.020	0.122	0.096	0.37	0.37	0.36	1.14	
Ni	0.019	0.117	0.090	0.35	0.35	0.34	1.07	
Cu	0.019	0.112	0.085	0.34	0.34	0.32	1.03	
Zn	0.018	0.106	0.081	0.32	0.32	0.30	0.97	
Ga	0.017	0.103	0.078	0.31	0.31	0.28	0.92	1.13
Ge	0.017	0.100	0.076	0.30	0.30	0.27	0.88	1.06
As	0.016	0.097	0.078	0.29	0.29	0.25	0.64	1.01
Se	0.016	0.095	0.071	0.28	0.28	0.24	0.81	0.95
Br	0.015	0.092	0.069	0.27	0.27	0.23	0.76	0.90
Kr	0.015	0.090	0.067	0.25	0.25	0.22	0.74	0.86

附录二

碳原子最大成键能力 N_{max} 的求证

N_{max} 是碳原子的最大成键能力，也就是碳原子键级的极大值。N_{max} 值曾经采用过各种不同的数值。现在多采用三次甲基甲烷的中间碳原子作为标准。取其 $N_{max}=4.732$，现求证如下：

因为 Fr 是该原子剩余的可成键的能力，当 $N_r=N_{max}$ 时，就表示再也没有成键的可能性了。三次甲基甲烷的中间碳原子可以认为成键已达饱和程度，故可以它作为标准。其结构为：



其久期行列式为：
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

展开得： $x^4-3x^2=0$

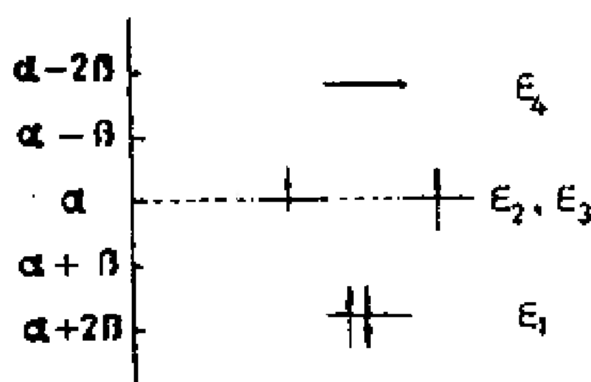
$x=0,\ 0,\ \pm\sqrt{3}$

故有 $\varepsilon_1=\alpha+\sqrt{3}\beta$

$\varepsilon_2=\varepsilon_3=\alpha$

$\varepsilon_4=\alpha-\sqrt{3}\beta$

其能级图如附图 1 所示。



附图 1　三次甲基甲烷的轨道能级图

这个体系共有四个 π 电子，其中两个处于 ψ_1 轨道。比 ψ_1 高的 ψ_2、ψ_3 是二重简并轨道，按照 Hund 规则，每个轨道有一个电子，而且彼此自旋方向平行，因此该体系是个双自由基。

其四个分子轨道波函数是：

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1+\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2+\phi_3+\phi_4)$$

$$\psi_2=\psi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2+\phi_3+\phi_4)$$

$$\psi_4=\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1-\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2+\phi_3+\phi_4)$$

其中 ψ_2，ψ_3 是非键轨道，ψ_4 是反键轨道，它们对 π 键键级均无贡献，只有成键轨道 ψ_1 对 π 键键级有贡献，故可求出三个 π 键的键级为：

$$P_{12}=P_{13}=P_{14}=2\times\frac{1}{\sqrt{2}}\times\frac{1}{\sqrt{6}}=\frac{1}{\sqrt{3}}$$

故有 $N_{max}=P_\sigma+P_\pi=3\times1+3\times\frac{1}{\sqrt{3}}=3+\sqrt{3}=4.732$，

即 $N_{max}=4.732$。

附 录 三

外国人名汉译对照表

（一）英文人名

Anderson	安德森
Armstrong	阿姆斯特朗
Avogadro	阿佛加德罗
Backer	贝克尔
Benesi	本尼西
Berson	贝森
Bethe	贝蒂
Bohr	玻尔
Boltzmann	玻尔兹曼
Born	玻恩
Clemanti	克莱门第
Cook	库克
Coolidge	库利奇
Cope	考贝

Coulomb	库仑
Coulson	柯耳逊
Craig	克莱格
Cramer	克里默
Davisson	戴维森
De Broglie	德布罗意
Debye	德拜
Dewar	杜瓦
Diels—Alder	狄耳斯—阿耳德
Dirac	狄拉克
Einstein	爱因斯坦
Eschenmoser	埃克莫塞
Flurry	弗拉利
Germer	革末
Gillespie	吉利斯皮
Goudsmit	古兹密特
Graovac	哥劳夫克
Gutman	哥特曼
Hamilton	哈密顿
Hartree	哈吹
Heisenberg	海森堡
Heitler	海特勒
Hess	赫斯
Hildebrand	希尔德布兰特
Hoffmann	霍夫曼
Hultgren	赫尔脱洛林
Hund	洪特，韩德
Huygens	惠更斯
Ingold	英戈尔德，英果尔德
Jahn—Teller	焦恩—台勒
James	詹姆斯
Jerome	杰罗姆
Keesom	葛生
Kekule	凯库勒
Kirkwood	柯克伍德
Kloosterziel	克鲁斯德齐尔
Kwart	夸特
Ladendurg	拉登德格
Lambert—Beer	郎伯—比尔
Langmur	郎格缪尔
Laplace	拉普拉斯
Lapworth	拉普沃斯
Lewis	路易士
Lide	利德
London	伦敦
Longuet—Higgins	郎格特—希金斯
Lucas	卢卡斯

Maxwell 麦克斯韦
Miller 密勒，米勒
Mulliken 慕利肯
Natan 纳坦
Newton 牛顿
Pauli 泡里，泡利
Pauling 泡令，鲍林
Pearson 培森
Planck 普郎克
Perking 珀京
Person 珀森
Price 普利斯
Pythagoras 毕达哥拉斯
Rice 赖斯
Robinson 罗宾逊
Rosen 罗森，罗逊
Schaad 斯切德
Schug 舒格
Sidgwick 西奇威克
Takeshita 竹下
Uhlenbeck 乌伦贝克
Van der waals 范德华，范德瓦尔
Walden 沃尔顿
Weinbaum 温鲍姆
Westheimer 韦瑟默
Wheland 惠兰德
Woodward 伍德沃德
Zeise 蔡斯

（二）德文人名

Hückel 休克尔，许克尔
Möbius 缪布由斯
Schrödinger 薛定谔，斯勒定格

（三）俄文人名

Бутлеров 布特列洛夫
Волькенштейн 保里肯斯坦英

（四）日文人名

福井謙一 福井谦一